

Vergiftungsversuche an Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese mit Schwefelverbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Georg Zimmermann
aus Dillstädt

1967

Vergiftungsversuche an Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese mit Schwefelverbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Georg Zimmermann
aus Dillstädt

1. Gutachter: Professor Dr. R. Brill

2. Gutachter: Professor Dr. K. J. Vetter

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 1967

Tag der Promotion:

11. DEZ. 1967



Die vorliegende Arbeit wurde unter der
Anleitung von Professor Dr. R. Brill
im Fritz-Haber-Institut der
Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem,
angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. R. Brill,
möchte ich für den Themenvorschlag
und die vielen wertvollen Anregungen
und Hinweise sowie für die
Bereitstellung des Arbeitsplatzes
meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Dr. H. Schaefer und den
Doktoranden der Katalysegruppe der
Abteilung Prof. Brill des
Fritz-Haber-Instituts danke ich für
die anregenden Diskussionen, die
zur Klärung zahlreicher Einzelfragen
beitrugen.

Inhaltsübersicht

	<u>Seite</u>
A. Einleitung, vergleichende Betrachtung früherer Arbeiten und Themenstellung	7
1. Einleitung	7
2. Vergleichende Betrachtung früherer Untersuchungen über die Vergiftung von Ammoniakkatalysatoren durch H_2S	11
3. Themenstellung	16
B. Experimenteller Teil	17
1. Beschreibung der Apparatur	17
2. Reaktionsgefäße und deren Eigenschaften	19
3. Darstellung und Oberflächenbestimmung der Katalysatoren	21
4. Darstellung und Charakterisierung der verwendeten Gifte	22
a) H_2S	22
b) S_2N_2	22
c) Thiophen	22
5. Bestimmung des Schwefels im Katalysator und der Gifte im Synthesegas	23
6. Vergiftungsmethoden	25
a) Vergiftung mit H_2S	25
b) Vergiftung mit S_2N_2	26
c) Vergiftung mit Thiophen	26
C. Geschwindigkeitsgleichungen und ihre Aussagen über den Mechanismus der Ammoniaksynthese	28
1. Temkins Theorie	28
2. Geschwindigkeitsgleichungen von Ozaki, Taylor und Boudart	32
3. Allgemeinere Gleichung für eine homogene Oberfläche	33
4. Abschätzung der Fehlerbreite von a	41
5. Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten a und k_1	44

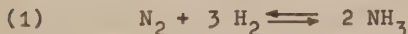
	<u>Seite</u>
6. Temperaturabhängigkeit von a	50
7. Einfluß der Rückdiffusion auf die Kinetik	52
8. Die Wirkung des Al_2O_3 auf der Katalysatoroberfläche	55
D. Ergebnisse und Diskussion der Vergiftungsversuche	57
1. Verteilung des Schwefels auf dem Katalysator	57
a) Stoßweise Vergiftung mit H_2S und Möglichkeiten zur Reaktivierung vollständig vergifteter Katalysatoren	58
b) Vergiftung mit H_2S bei tiefen Temperaturen	62
c) Vergiftung mit H_2S unter Anwendung kleiner H_2S -Partialdrucke	64
d) Vergiftungsversuche mit S_2N_2 und Thiophen	70
e) Die Schwefelvergiftung als Mittel zum Studium des Mechanismus der Ammoniaksynthese	76
2. Die Reaktion von Schwefelverbindungen mit der Eisenoberfläche	79
a) Gleichgewichtsabschätzung für die Chemisorption von H_2S	79
b) Abschätzung der Beweglichkeit des Schwefels auf dem Katalysator	83
c) Anordnung des Schwefels auf der Eisenoberfläche	86
3. Einfluß des Schwefels auf die Sinterungsgeschwindigkeit der Katalysatoren	97
4. Zusammenfassende Betrachtung	103
E. Zusammenfassung	106
Literaturverzeichnis	109
Lebenslauf	113

A. Einleitung, vergleichende Betrachtung früherer Arbeiten und Themenstellung

1. Einleitung

Die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Eisenkatalysatoren ist eine der wichtigsten großtechnisch genutzten katalytischen Reaktionen. Es überrascht daher nicht, daß seit der technischen Verwirklichung dieses Prozesses durch Haber und Bosch vor mehr als 50 Jahren die Ammoniaksynthese in einer Vielzahl von Untersuchungen studiert wurde. Dabei wurde versucht, durch die Entwicklung besserer Katalysatoren das Verfahren wirtschaftlicher zu gestalten und mit immer besseren Methoden den Mechanismus der Reaktion aufzuklären. Von W. G. Frankenburg¹⁾ und von C. Bokhoven, C. van Heerden, R. Westrik und P. Zwietering²⁾ wurden zusammenfassende Artikel darüber veröffentlicht, die die Literatur bis etwa 1955 berücksichtigen. In den dort besprochenen sowie auch in späteren Arbeiten werden viele Einzelprobleme behandelt und geklärt. Man ist aber trotzdem auch heute noch nicht in der Lage, den Vorgang der katalytischen Ammoniaksynthese umfassend theoretisch zu deuten.

Ein Blick auf die stöchiometrische Gleichung



zeigt, daß an der Gesamtreaktion eine große Zahl von Molekülen beteiligt ist und daß außerdem alle chemischen Bindungen in den Ausgangsstoffen während der Reaktion gesprengt werden müssen. Es ist daher nicht zu erwarten, daß das Ammoniak in einer Stufe aus den Ausgangsstoffen gebildet werden kann.

Die Aktivierungsenergie für die Reaktion, die vor allem wegen der hohen Dissoziationsenergie des Stickstoffs (230 kcal/Mol) sehr groß ist, wird durch die Gegenwart eines Eisenkatalysators so weit erniedrigt, daß schon bei etwa 200° C die Ammoniakbildung mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft. Eingehende Untersuchungen^{3,4)} der Chemisorption von H₂ und N₂ an Eisenkatalysatoren zeigten, daß unter den üblichen Synthesebedin-

gungen die Wasserstoffchemisorption ein sehr schneller Vorgang ist, während die Chemisorption von Stickstoff annähernd mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft wie die Bildung von Ammoniak. Die Stickstoffchemisorption wurde daher als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktionsfolge angesehen, die bei der Ammoniaksynthese durchlaufen wird. In einer Reihe neuerer Untersuchungen^{4,5,6)} wurde diese Annahme, die auch bei der Ableitung der beiden wichtigsten Geschwindigkeitsgleichungen für die katalytische Ammoniaksynthese von Temkin und Pyzhev⁷⁾ sowie von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾ verwendet wurde, bestätigt. Es wird daher als gesichert angesehen, daß die Aktivierung des Stickstoffs der langsamste Schritt bei der Bildung von NH_3 an Eisenkatalysatoren ist.

Es ist jedoch schwierig, Aussagen darüber zu erhalten, wie diese Aktivierung erfolgt und welche Zwischenverbindungen eine Rolle spielen, da eine direkte Untersuchung der Oberfläche bei den polykristallinen Eisenkatalysatoren nicht möglich ist. Diese Oberfläche ist sicher heterogen, denn sie besteht aus verschieden orientierten Kristallflächen, die durch Kanten und Ecken begrenzt werden und auf denen Fehlstellen vorhanden sein können. Bei promotierten Katalysatoren ist außerdem ein beträchtlicher Teil der Oberfläche mit Promotormolekülen bedeckt. Durch Adsorptionsuntersuchungen^{1,2,9)} wurde experimentell das Vorhandensein einer Oberflächenheterogenität bestätigt.

Die heterogenen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche könnten auch bei der Ammoniaksynthese in Erscheinung treten. Das wurde beispielsweise bei der Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung von Temkin und Pyzhev⁷⁾ berücksichtigt. Das dort verwendete Modell der Oberflächenheterogenität sieht eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Stickstoffchemisorption und -desorption sowie der Adsorptionswärme des Stickstoffs vom Bedeckungsgrad vor.

Es besteht andererseits aber auch die Möglichkeit, daß nur ein Bruchteil der für die Stickstoffchemisorption aktiven Plätze katalytisch wirksam ist und daß diese "aktiven Zentren"

entweder energetisch gleichwertig sind oder zumindest in erster Näherung als gleichwertig betrachtet werden können. Darauf wurde von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾ hingewiesen, die die Kinetik der NH_3 -Synthese auch ausgehend von der Konzeption einer homogenen Oberfläche beschreiben konnten.

Der Nachweis eines Energiespektrums der aktiven Zentren und dessen nähere Bestimmung ist dann möglich, wenn es gelingt, einen Teil der Zentren zum Beispiel durch die partielle Vergiftung des Katalysators¹⁰⁾ in der Reihenfolge ihrer Aktivität unwirksam zu machen und die restlichen aktiven Stellen durch ihre Reaktivität zu charakterisieren. Zu dieser Charakterisierung ist die Aktivierungsenergie des Katalysators geeignet. Bei Vorhandensein einer Inhomogenität der katalytisch aktiven Stellen, die entweder a priori vorhanden ist oder durch die bei der Adsorption der Giftmoleküle auftretende Änderung der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche induziert wird, sollte sie sich ändern, wenn der Katalysator partiell vergiftet wird. In welcher Weise diese Änderung erfolgt, hängt davon ab, ob für die aktiven Zentren bei der Adsorption der Giftmoleküle die gleiche Aktivitätsskala wirksam ist wie bei der Stickstoffchemisorption oder nicht.

Die bei der NH_3 -Synthese wirksamen Gifte, das sind Stoffe, die bei ihrer Anwesenheit im Synthesegas die Wirksamkeit des Katalysators vermindern, teilt man gewöhnlich ein in reversible und irreversible Gifte. Zur ersten Gruppe gehören hauptsächlich Sauerstoffverbindungen wie O_2 , H_2O , CO und CO_2 . Die damit geschädigten Katalysatoren gewinnen beim Behandeln mit reinem Synthesegas ihre ursprüngliche Aktivität wieder vollständig zurück. Die Schädigung, die durch irreversible Gifte wie Schwefel-, Phosphor-, Arsen- und Chlorverbindungen hervorgerufen wird, läßt sich dagegen unter Synthesebedingungen nicht wieder beseitigen.

Bei den Vergiftungsversuchen mit reversiblen Giften^{11,12,13)} kann unter den üblichen Reaktionsbedingungen ein stationärer Zustand, der durch eine partielle Vergiftung des Katalysators gekennzeichnet ist, nur dann erreicht werden, wenn während des

Versuches im Synthesegas eine kleine konstante Giftkonzentration aufrechterhalten wird. Die Deutung einer hierbei auftretenden Änderung in der Kinetik der Reaktion wird jedoch sehr erschwert, weil die Chemisorption des Giftes als eine Konkurrenzreaktion zur Stickstoffchemisorption, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der NH_3 -Bildung, auftreten kann. Rückschlüsse auf das Energiespektrum der aktiven Zentren sind in diesem Fall nur zulässig, wenn entweder die Adsorptionskonstante des Giftes oder dessen Bedeckungsgrad während der Reaktion bestimmt werden können.

Solche Schwierigkeiten treten bei der Verwendung von irreversiblen Giften nicht auf. Die Moleküle dieser Gifte werden so stark chemisorbiert, daß sich unter den Reaktionsbedingungen ihr Bedeckungsgrad praktisch nicht ändert. Es muß hier aber sorgfältig nachgeprüft werden, ob unter den gewählten Vergiftungsbedingungen jedes Oberflächenelement die gleiche Chance für eine Wechselwirkung mit den Giftmolekülen hatte und dadurch eine homogene Vergiftung erreicht wurde. Die experimentellen Voraussetzungen hierfür sind dann vorhanden, wenn entweder ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, zum Beispiel für den Adsorptionsvorgang des Giftes oder für die Oberflächenwanderung der Giftmoleküle oder wenn die Adsorption des Giftes so langsam verläuft, daß nur ein kleiner Bruchteil davon beim Durchleiten durch den Katalysator reagieren kann.

Das Vorhandensein einer partiellen homogenen Vergiftung kann nicht direkt nachgewiesen werden. Sicher ist aber eine gleichmäßige Belegung der Oberfläche mit Giftmolekülen auszuschließen, wenn im Katalysator längs der Strömungsrichtung des Synthesegases unterschiedliche Giftmengen bestimmt werden können. Die Abwesenheit eines analytisch nachweisbaren Konzentrationsgradienten des Giftes im Katalysatorbett ist daher als eine notwendige Voraussetzung für das Vorliegen der homogenen Vergiftung zu betrachten.

2. Vergleichende Betrachtung früherer Untersuchungen über die Vergiftung von Ammoniakkatalysatoren mit H_2S

In letzter Zeit erschienen einige Arbeiten^{14,15,16)}, in denen versucht wurde, durch die partielle Vergiftung der Katalysatoren mit H_2S Aussagen über die Homogenität oder Heterogenität der katalytisch aktiven Zentren bei der Ammoniaksynthese zu erhalten. Da die Ergebnisse zum Teil erheblich voneinander abweichen, sollen die wichtigsten experimentellen Bedingungen und Resultate dieser Arbeiten und die einer älteren Arbeit von Kamzolkin und Avdeeva¹⁷⁾ hier gegenübergestellt und verglichen werden.

Aus der Gegenüberstellung in Tab. 1 ist ersichtlich, daß auch die experimentellen Bedingungen teilweise recht unterschiedlich sind. Es ist daher in manchen Fällen nicht leicht zu unterscheiden, ob die Unterschiede in den Ergebnissen durch die andersartigen Versuchsbedingungen oder durch andere Ursachen zu erklären sind.

In allen Arbeiten der Tab. 1 wird die Giftverträglichkeit der Katalysatoren bestimmt, und es werden daraus Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen dem Gift und den aktiven Zentren gezogen. Eine Charakterisierung der Katalysatoren durch die Aktivierungsenergie erfolgte dagegen nur in den drei letzten Arbeiten. Die unterschiedlichen Ergebnisse bezüglich der Giftverträglichkeit und der Änderung der Aktivierungsenergie durch die partielle Vergiftung sollen nun etwas ausführlicher betrachtet werden.

Da der genaue Flächenbedarf eines chemisorbierten H_2S -Moleküls nicht bekannt ist und in den einzelnen Arbeiten unterschiedliche Werte verwendet wurden, wird in der Tab. 1 als Maß für die Giftverträglichkeit einfach die bei vollständiger oder zumindest starker Vergiftung pro m^2 BET-Oberfläche chemisorbierte H_2S -Menge (in mg) angegeben. Kamzolkin und Avdeeva¹⁷⁾ sowie Brill und Tauster¹⁵⁾ haben die Oberfläche ihrer Katalysatoren nicht gemessen. Für die von den ersten Autoren verwendeten doppelt promotierten Katalysatoren wurde daher ein Wert von $5 m^2/g$ angenommen (Mittelwert für die in der Litera-

Tabelle 1
Ergebnisse früherer Vergiftungsversuche mit H_2S an
Eisenkatalysatoren

Autoren der Untersuchung	Promotorgehalt der Katalysatoren		Temperatur bei der Vergiftung	Art der Vergiftung	Giftverträglichkeit der Katalysatoren	Aktivierungs- energie
	Al_2O_3	K_2O [m^2/g]				
1) Kamzolkin und Avdeeva (1933)	γ o)	nicht bestimmt	a) 500° C b) 450° C	Dem Synthesegas wird 0,001; 0,0005; 0,0002 und 0,0001 % H_2S zuge- fügt (1 bis 10 ppm).	a) Schädigung nur mit 0,001 % H_2S beobachtet b) Unabhängig von der H_2S - Konzentration ver- liert der Katalysator in 60 Minuten etwa 70 % der Aktivität. Zugefügte Giftmenge: 0,001 bis 0,01 mg H_2S/m^2 +)	nicht bestimmt
2) Bulatnikova, Apelbaum, (und Temkin (1958)	a) 4,52 % b) 4,16 % c) 0,28 %	1,9 % 0,07 % 1,96 %	451° C	Dem Synthesegas wird mehrmals hinterein- ander H_2S in Konzen- trationen von 0,02 bis 0,62 mg pro 1 N_2/H_2 zugefügt (15 bis 450 ppm H_2S).	Vollständig vergiftete Kata- lysatoren enthalten: a) 0,79 mg H_2S/m^2 b) 0,42 mg H_2S/m^2 c) 2,6 mg H_2S/m^2 .	E_{Br} wird bei a) durch die partielle Ver- giftung nicht geändert.
3) Krabetz und Peters (1963)	a) 4 % b) 3 % c) 2 % d) 2,2 %	0,0 % 0,0 % 0,8 % 0,42 %	480 bis 500° C nicht angeg. 18,3 bis 21,1 450° C nicht angeg. 480 bis 500° C 13,3 bis 16,7 480 bis 500° C	Dem Synthesegas wer- den 10 bis 30 ppm H_2S zugefügt.	b) In den vollständig ver- gifteten Katalysatoren werden 0,003 bis 0,014 mg H_2S/m^2 bestimmt. d) Bei 85 %iger Vergiftung enthält der Katalysator 0,11 mg H_2S pro m^2 .	E_{Br} wird bei a) und c) durch die Vergiftung nicht geändert. E_a wird bei a) durch etwa 50 %ige Vergif- tung von 15 auf 17 kcal/Mol erhöht.
4) Brill und Tauster (1963)	a) 0,0 % b) 0,37 % c) 3 %	0,0 % 0,0 % 0,0 %	400° C 400° C 400 und 300° C	Dem Synthesegas wer- den schweise For- tionen von 0,1 ml (bei a) oder 0,725 ml (bei b und c) H_2S zugefügt.	a) 1 cm^3 Katalysator wird bei 400° C von 0,1 ml H_2S in 6 Wochen vollständig ver- giftet. c) 0,3 mg H_2S/m^2 bewirken vollst. Vergiftung.	E_a wird bei a) und c) durch die Vergiftung nicht geändert.

o) Über den Promotorgehalt werden keine Angaben gemacht.

+) bezogen auf eine Oberfläche von $5 m^2/g$

x) E_{Br} = Bruttoaktivierungsenergie nach Temkin und Pyzhnev (7)

-) E_a = Aktivierungsenergie für die N_2 -Chemisorption nach Ozaki,
Taylor und Boudart (8)

*) bezogen auf eine Oberfläche von $20 m^2/g$

tur angegebenen Oberflächen ähnlich zusammengesetzter Katalysatoren), während die Oberflächenmessungen an verschiedenen einfach promotierten Katalysatoren¹⁸⁾ zu der Annahme berechtigen, daß der von Brill und Tauster¹⁵⁾ vergiftete Katalysator (mit 3 % Al_2O_3) eine Oberfläche von etwa $20 \text{ m}^2/\text{g}$ hatte.

Die Giftverträglichkeit der von Bulatnikova, Apelbaum und Temkin (Tab. 1, 2a) sowie von Krabetz und Peters (Tab. 1, 3d) untersuchten doppelt promotierten Katalysatoren liegt trotz des unterschiedlichen Promotorgehaltes in der gleichen Größenordnung. Dagegen bewirken nach Kamzolkin und Avdeeva schon Schwefelbedeckungen, die etwa 100 mal kleiner sind, bei 450°C eine Abnahme der Ammoniakausbeute um 70 %. Die hier beobachtete Schädigung ist außerdem, im Gegensatz zu den Beobachtungen der anderen Autoren, vollständig reversibel. Da das Gemisch aus Synthesegas und H_2S , das von Kamzolkin und Avdeeva zur Vergiftung verwendet wurde, über mit Paraffin überschichtetem Wasser aufbewahrt wurde und das H_2S in Paraffin löslich ist, sind die angegebenen Schwefelwasserstoffkonzentrationen wahrscheinlich mit einer großen Unsicherheit behaftet. Außerdem wurde das gifthaltige Gemisch nur mit CaCl_2 getrocknet. Daher ist die bei diesen Versuchen beobachtete Katalysatorschädigung sicher vorwiegend durch H_2O und nicht durch H_2S verursacht worden. Bedingt durch den H_2O -Partialdruck über CaCl_2 von 1,5 Torr enthielt das Vergiftungsgemisch etwa 0,2 % Wasser, während die höchste H_2S -Konzentration 0,001 % betrug. Das Vergiftungsgemisch, das Bulatnikova, Apelbaum und Temkin verwendeten, wurde über Hg aufbewahrt und enthielt daher sicher weniger Wasser. Von Krabetz und Peters werden über die Einzelheiten der Vergiftungstechnik keine Angaben gemacht.

Über die Giftverträglichkeit der einfach (mit Al_2O_3) verstärkten Katalysatoren liegen ebenfalls widersprechende Ergebnisse vor. Bulatnikova, Apelbaum und Temkin (Tab. 1, 2b) sowie Brill und Tauster (Tab. 1, 4c) brauchen zur vollständigen Vergiftung eine H_2S -Menge, die ausreicht, um etwa eine monomolekulare Schicht auf dem Katalysator zu bilden. Obwohl beide Arbeitsgruppen unterschiedliche Vergiftungsmethoden

verwenden, finden sie übereinstimmend, daß das zugefügte H_2S bis zur vollständigen Vergiftung quantitativ von den aluminiumhaltigen Katalysatoren aufgenommen und zumindest während der Versuchszeit festgehalten wird.

Krabetz und Peters haben dagegen bei der Analyse von fast vollständig vergifteten einfach promotierten Katalysatoren (Tab. 1, 3b) Schwefelmengen bestimmt, die nur etwa 1 bis 4 % der Oberfläche monomolekular bedecken würden. Die gleichen Autoren beobachteten aber bei einem anderen Katalysator (Tab. 1, 3a), der 4 % Al_2O_3 enthält, eine Abnahme der NH_3 -Ausbeute um 70 % erst dann, wenn 23 mg H_2S zugefügt worden waren. Da nach Peters, Schäfer und Krabetz¹⁸⁾ Katalysatoren, die zwischen 2 und 10 % Al_2O_3 enthalten, praktisch eine gleich große BET-Oberfläche von 20 bis 25 m^2/g haben, würde diese Giftmenge annähernd zur monomolekularen Bedeckung der Oberfläche der verwendeten Katalysatorprobe (3 bis 4 g) ausreichen. Von Krabetz und Peters werden keine Angaben darüber gemacht, ob H_2S durch den Katalysator hindurchgetreten ist. Bei ihren Versuchen wurde daher entweder nur ein Teil des zugefügten Giftes vom Katalysator zurückgehalten, oder die Schwefelanalysen waren nicht korrekt.

Die Vergiftung reiner Eisenkatalysatoren wurde bisher nur von Brill und Tauster (Tab. 1, 4a) untersucht. Dabei wurde gefunden, daß sie wesentlich weniger H_2S vertragen als die promotierten Katalysatoren.

Die Aktivierungsenergien, die in den drei letzten Arbeiten der Tabelle 1 zur Charakterisierung der Katalysatoren verwendet wurden, haben unterschiedliche physikalische Bedeutung, da sie unter Verwendung verschiedener kinetischer Gleichungen bestimmt wurden. Die mit Hilfe der Geschwindigkeitsgleichung von Temkin und Pyzhev⁷⁾ berechnete Bruttoaktivierungsenergie E_{Br} bedeutet praktisch die Aktivierungsenergie der Ammoniakzersetzung^{2,16)}. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse mit der Gleichung von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾ ist dagegen die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Stickstoffchemisorption, direkt

möglich. Bulatnikova, Apelbaum und Temkin sowie Krabetz und Peters finden übereinstimmend, daß die Bruttoaktivierungsenergie E_{Br} sowohl der einfach promotierten (Tab. 1, 3c) als auch der doppelt promotierten Katalysatoren (Tab. 1, 2a und 3a) durch die partielle Vergiftung mit H_2S nicht geändert wird. Das kann jedoch nicht als ein Beweis für die Gleichartigkeit der katalytisch aktiven Zentren angesehen werden, da nach Krabetz und Peters¹⁶⁾ das gleiche Ergebnis auch erhalten wird, wenn eine Zunahme der Aktivierungsenergie für die N_2 -Chemisorption durch eine gleich große Abnahme der Adsorptionswärme des Stickstoffs kompensiert wird.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, wurden für den Einfluß der partiellen Schwefelvergiftung auf die Aktivierungsenergie der Stickstoffchemisorption E_a unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Diese Unterschiede sind aber bedeutungslos, da besonders bei den Versuchen von Krabetz und Peters die Fehlergrenze bei der Bestimmung von E_a sehr groß war. Die Ergebnisse von Brill und Tauster stimmen mit denen von Krabetz und Peters innerhalb der Fehlergrenze überein. Zu diesem Resultat führte eine nähere Diskussion zwischen diesen beiden Arbeitsgruppen.

Da in keiner der besprochenen Untersuchungen über die Vergiftung von Eisenkatalysatoren mit H_2S eindeutig festgestellt wurde, ob im partiell vergifteten Zustand der Schwefel gleichmäßig über die ganze Katalysatoroberfläche verteilt war, sind alle Deutungen der dort erhaltenen Versuchsergebnisse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Unter den Vergiftungsbedingungen von Bulatnikova, Apelbaum und Temkin¹⁴⁾ sowie von Brill und Tauster¹⁵⁾ gaben die partiell vergifteten aluminiumhaltigen Katalysatoren beim Behandeln mit reinem Synthesegas kein H_2S ab. Hier könnte eine homogene Verteilung des Giftes nur durch eine Wanderung der chemisorbierten Moleküle auf der Oberfläche erfolgt sein. Die von Krabetz und Peters angewandten Bedingungen ($500^\circ C$ und kleine H_2S -Konzentrationen) lassen außerdem noch die Möglichkeit offen, daß nur ein Teil des zugefügten Giftes chemisorbiert wurde und auf diese Weise eine gleichmäßige Verteilung auf der Oberfläche möglich war.

3. Themenstellung

Aus der Gegenüberstellung der früheren Untersuchungen ergibt sich, daß selbst für den am häufigsten untersuchten einfach (mit Al_2O_3) promotierten Katalysator der Mechanismus der Vergiftung mit H_2S noch nicht vollständig aufgeklärt ist. In dieser Arbeit soll daher versucht werden, durch Vergiftungsversuche an reinem Eisen und an aluminiumhaltigen Katalysatoren (3 % Al_2O_3), die unter weitgehender Variation der Vergiftungsbedingungen durchgeführt wurden, zu einer umfassenden Deutung der Vorgänge bei der Schwefelvergiftung zu gelangen. Die wichtigsten dabei zu klärenden Fragen sind:

- 1) Welches sind die Gründe für die unterschiedlichen, zur vollständigen Vergiftung benötigten H_2S -Mengen in den früheren Untersuchungen?
- 2) In welcher Weise ändert sich der Vergiftungsverlauf mit den experimentellen Bedingungen?
- 3) Unter welchen Versuchsbedingungen ist eine homogene Verteilung des H_2S auf dem Katalysator zu erreichen?
- 4) Welche Rolle spielt der Promotor Al_2O_3 bei der Chemisorption des Schwefelwasserstoffs?
- 5) Wie ist der früher gefundene unterschiedliche Einfluß der Schwefelvergiftung auf die Aktivierungsenergie der Stickstoffchemisorption bei den aluminiumhaltigen Katalysatoren zu erklären?

Da zur Charakterisierung der Katalysatoreigenschaften die Aktivierungsenergie verwendet wird, sollen außerdem zunächst die zu ihrer Bestimmung verfügbaren kinetischen Gleichungen kritisch geprüft werden.

B. Experimenteller Teil

1. Beschreibung der Apparatur

Die Versuche wurden in einem strömenden System bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die verwendete Apparatur ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Der obere Teil diente zur Her-

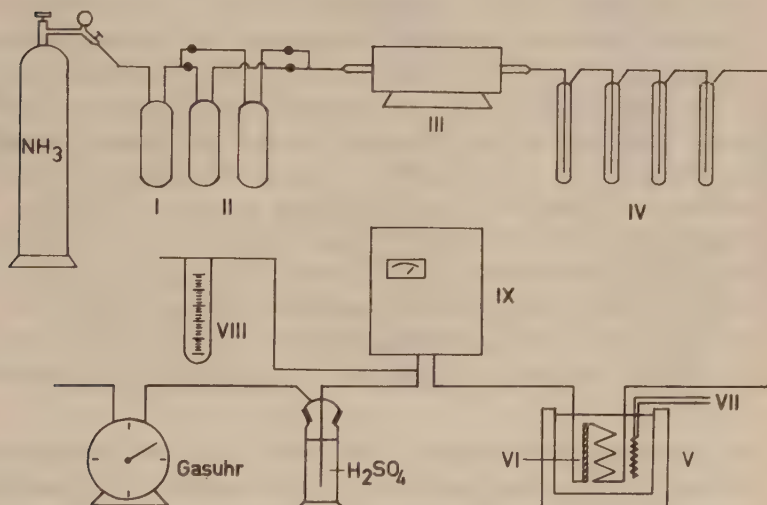


Abb. 1 Schematische Darstellung der Apparatur für die kinetischen Messungen

stellung eines sehr reinen stöchiometrischen Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches aus Ammoniak. Käufliches Ammoniak wurde aus einer Stahlflasche zunächst in dem etwa 1 l fassenden Gefäß I durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert. Hierauf wurde es zur Reinigung in eines der beiden Vorratsgefäße II überdestilliert, wobei jeweils etwa 10 bis 15 % am Anfang und am Ende der Destillation verworfen wurden. Das Ammoniak wurde dann in einem Röhrenofen III in Gegenwart eines Eisenkatalysators ($\text{Fe} + 3\% \text{Al}_2\text{O}_3$) bei 900°C zersetzt. Das erhaltene, schon sehr reine N_2/H_2 -Gemisch wurde mit Kieselgel in den

vier hintereinander geschalteten Kühlfallen IV, von denen die letzten beiden mit flüssigem N_2 gekühlt wurden, weiter getrocknet und gereinigt. Nach dieser Behandlung vergiftete das Synthesegas einen Katalysator aus reinem Eisen, der sehr empfindlich gegen Gifte ist, auch bei monatelangem Betrieb nicht. Die Kühlfallen wurden nach jeweils 4 bis 6 Wochen zwecks Regenerierung bei $280^\circ C$ ausgeheizt. Die kinetischen Messungen wurden im unteren Teil der Apparatur (Abb. 1) durchgeführt. Dabei durchströmte das reine Synthesegas das Reaktionsgefäß V, das den Katalysator VI enthielt, und im Reaktionsgemisch wurde die NH_3 -Konzentration bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gemessen. Solche Messungen wurden im Temperaturbereich von 225 bis $390^\circ C$ durchgeführt. Die Reaktionsgefäße mit dem Katalysator tauchten in ein Metallbad ($40\% Pb + 60\% Sn$, Schmelzpunkt: $170^\circ C$), dessen Temperatur mit Hilfe eines Pt-Widerstandsthermometers elektronisch auf $\pm 0,5^\circ C$ geregelt werden konnte. Die Temperatur des Katalysators stimmte mit der des Metallbades innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 0,5^\circ C$) der zur Temperaturmessung verwendeten Platinwiderstandsthermometers VII überein.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases durch den Katalysator wurde mit Hilfe eines Kapillarströmungsmessers VIII, der mit Paraffin gefüllt war, bestimmt. Geeicht wurde der Strömungsmesser in der üblichen Weise mit einer Gasuhr. Der Fehler, der bei der Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit auftritt, wird auf maximal $\pm 2\%$ geschätzt. Die Ammoniakkonzentration im Reaktionsgemisch wurde mit einem URAS-Gerät (Gasanalysator nach der Ultrarot-Absorptionsmethode) der Firma Hartmann & Braun AG, Frankfurt/M. IX gemessen. Da die Nullpunktanzeige und die Empfindlichkeit des Gerätes nicht über längere Zeit konstant waren, mußte es täglich geeicht werden. Die Eichung erfolgte durch titrimetrische Bestimmung der NH_3 -Konzentration des aus dem Uras ausgetretenen Gasstromes. Die Fehlergrenze bei der Bestimmung der NH_3 -Konzentration beträgt etwa $\pm 3\%$. Bei sehr kleinen Konzentrationen ($P_{NH_3} < 10^{-3}$ atm) kann sie jedoch bis $\pm 10\%$ betragen.

2. Reaktionsgefäße und deren Eigenschaften

Die Reaktionsgefäße (Abb. 2), in denen sich der Katalysator befand, waren aus Jenaer Glas oder aus Quarzglas angefertigt.

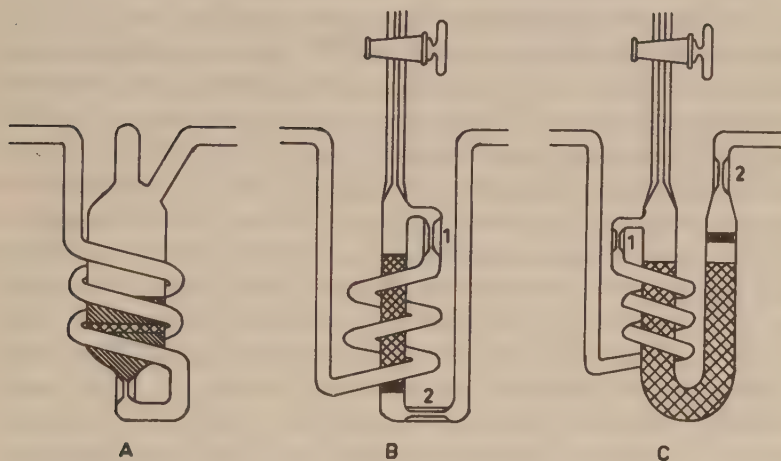


Abb. 2 Reaktionsgefäße

Bei den Vorversuchen¹⁹⁾, die hauptsächlich zur Reproduktion der Ergebnisse von Brill und Tauster¹⁵⁾ dienten, wurde die dort gewählte breite Form der Reaktionsgefäße verwendet (Abb. 2/A).

Das Reaktionsrohr, in dem sich, eingebettet in Quarzkörner, 1 cm^3 Katalysator in einer gleichmäßig dicken Schicht befand, wurde hier von unten nach oben von Synthesegas durchströmt.

Die Vergiftungsversuche dieser Arbeit wurden in Reaktionsgefäßen durchgeführt, deren Form in Abb. 2, B und C dargestellt ist, Sowohl bei den Gefäßen von Typ B (für maximal 1 cm^3 Katalysator) als auch bei denjenigen vom Typ C (für 5 cm^3 Katalysator) strömte das Synthesegas von oben nach unten durch den Katalysator, um eine Durchmischung der Katalysatorschicht

bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten weitgehend auszuschließen. An das Reaktionsrohr war hier über der Anschmelzstelle für die Vorwärmeschlange ein Kapillarrohr mit einem Hahn angeschmolzen. Dadurch war es nach dem Abschmelzen bei 1 und 2 (Abb. 2, B und C) möglich, die BET-Oberfläche des Katalysators zu messen, ohne daß dieser mit Luft in Berührung kam.

Bei den Vergiftungsversuchen in den Reaktionsgefäßen vom Typ A (Abb. 2) war gefunden worden¹⁹⁾, daß die partiell mit H_2S vergifteten $Fe-Al_2O_3$ -Katalysatoren eine kleinere Aktivierungsenergie zeigten als die unvergifteten. Da dieser Effekt durch Diffusionseinflüsse bedingt sein kann, wurde versucht, solche Einflüsse experimentell nachzuweisen. Ein Versuch, bei dem anstelle des Katalysators Blaugel der gleichen Korngröße in ein breites Reaktionsgefäß gebracht wurde, zeigte, daß beim Durchleiten von feuchtem Synthesegas die Entfärbung in der Mitte viel schneller erfolgt als am Rand. Der Katalysator wird also hier nicht gleichmäßig vom Synthesegas durchströmt. Außerdem hatte eine nach dem Beispiel von Noller, Kober und Andreu²⁰⁾ durchgeführte Abschätzung von J. Hensel²¹⁾ ergeben, daß bei den breiten Reaktionsgefäßen unter den verwendeten Versuchsbedingungen mit einer beträchtlichen Rückdiffusion zu rechnen ist. Eine starke Rückdiffusion von Ammoniak in den Gasraum vor dem Katalysator wurde hier von J. Hensel auch experimentell nachgewiesen.

Da die Einflüsse der bei den breiten Reaktionsgefäßen (Abb. 2, A) vorhandenen Abweichungen von den idealen Bedingungen auf die Meßwerte nicht genau zu bestimmen sind, wurden in dieser Arbeit die schmalen Reaktionsgefäße (Abb. 2, B und C) bevorzugt. Bei letzteren wird der Katalysator gleichmäßig vom Synthesegas durchströmt, und die Rückdiffusion ist nach der oben erwähnten Abschätzung unbedeutend. Die Geometrie des Katalysatorbettes in diesen Reaktionsgefäßen entspricht weitgehend den Bedingungen, die nach Dowdon und Bridger²²⁾ erfüllt sein müssen, wenn die Diffusionseinflüsse auf ein Mindestmaß beschränkt sein sollen.

3. Darstellung und Oberflächenbestimmung der Katalysatoren

Die Darstellung der Katalysatoren erfolgte in der von Mittasch²³⁾ beschriebenen Weise durch oxydierendes Schmelzen von Carbonyleisenpulver (BASF, Ludwigshafen) in einem dickwandigen Tiegel aus Elektrolyteisen. Für Fe-Al-Katalysatoren wurde eine innige Mischung aus 97 % Carbonyleisenpulver und 3 % Al_2O_3 verwendet. Das Carbonyleisen enthält als Verunreinigungen, bedingt durch die Herstellung, praktisch nur Kohlenstoff und Sauerstoff. Beides sind keine permanenten Katalysatortgifte. In dem von Brill und Tauster¹⁵⁾ verwendeten Al_2O_3 (Aluminium Oxydatum, aktiv, neutral von E. Merck, Darmstadt) konnte dagegen Chlorid nachgewiesen werden, das als starkes Gift bekannt ist. Daher wurde nach der etwas abgeänderten Vorschrift von Fricke und Jockers²⁴⁾ ein chloridfreies Al_2O_3 hergestellt. Dazu wurde reinstes Al (99,99 %ig in Bandform von E. Merck, Darmstadt) mit einer $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung amalgamiert und dann mit H_2O bei 100°C unter Luftabschluß behandelt. Das erhaltene Aluminiumhydroxid wurde getrocknet, zerkleinert und dann bei 1200°C in einem Pt-Tiegel geglüht. Der Einfluß der kleinen Cl-Mengen in dem Al_2O_3 , das Brill und Tauster¹⁵⁾ verwendeten, ist aber wahrscheinlich wegen der Flüchtigkeit der Chloride bei der Schmelztemperatur des Eisens zu vernachlässigen. Es wurde jedenfalls bei den aus chloridfreiem Al_2O_3 hergestellten Katalysatoren keine höhere Aktivität gefunden.

In der oxidischen Form besteht der Katalysator aus einer festen Lösung von Al_2O_3 in Magnetit. Nach dem Zerkleinern wurden für die Versuche Körner mit einem Durchmesser von 0,6 bis 0,75 mm bzw. 0,15 bis 0,25 mm ausgesiebt. Eingesetzt wurden, je nach Versuch, 0,5 bis 5 ml Katalysator. Da die Volumensmessung nicht sehr genau ist, wurde die entsprechende Menge (für 1 ml 2,600 g) abgewogen. Nach dem Einbau in die Apparatur wurde der Katalysator zunächst mit dem reinen Synthesegas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 - 10 l/h reduziert. Die Temperatur wurde dabei schrittweise auf maximal 400 bzw. 500°C erhöht. Die Reduktion war nach 3 bis 5 Tagen beendet.

Danach wurden die kinetischen Messungen und die Vergiftungsversuche durchgeführt. Die Oberflächen der untersuchten Katalysatoren wurden nach Abschluß eines Versuches aus den Adsorptionsisothermen von Stickstoff ($\sigma_{N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2/\text{Molekül } N_2$) bei den aluminiumhaltigen Katalysatoren und von Krypton ($\sigma_{Kr} = 19,5 \text{ \AA}^2/\text{Atom Kr}$) bei reinem Eisen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller²⁵⁾ bestimmt.

4. Darstellung und Charakterisierung der verwendeten Gifte

Zur Vergiftung der Katalysatoren wurden die Schwefelverbindungen H_2S , S_2N_2 und Thiophen verwendet.

a) H_2S

Die Darstellung des H_2S erfolgte¹⁹⁾ durch Erwärmen einer Suspension von CaS in einer gesättigten wässrigen Lösung von $MgCl_2$. Das Gas wurde mit Wasser gewaschen und dann mit $CaCl_2$ und $Mg(ClO_4)_2$ getrocknet. Danach wurde es mit Trockeneis bei -78°C kondensiert und einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die Reinheit des H_2S wurde durch Dampfdruckmessungen geprüft. Die Dampfdruckkurve des dargestellten Schwefelwasserstoffs stimmt recht gut mit den in der Literatur^{26,27,28)} für reines H_2S angegebenen Werten überein.

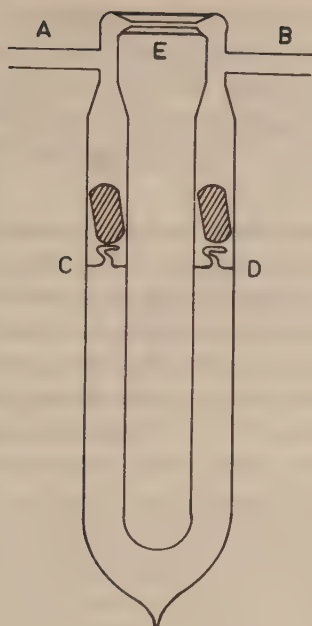
b) S_2N_2

Das S_2N_2 wurde nach einer von M. Goehring und D. Voigt²⁹⁾ angegebenen Vorschrift durch thermische Spaltung von $S_4N_4^*$ -Dampf bei etwa 10^{-3} Torr dargestellt. Das gebildete S_2N_2 wurde bei -78°C ausgefroren und im Vakuum in eine Kühlfalle sublimiert.

c) Thiophen

Thiophen (synthetisch von E. Merck, Darmstadt) wurde zweimal unter Verwendung eines mit Raschigringen gefüllten Fraktionieraufsatzes bei Normaldruck destilliert, wobei jeweils nur die bei konstanter Temperatur überdestillierte Mittelfraktion

* Das S_4N_4 wurde uns von Prof. Dr. M. Becke-Goehring zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.



weiter verwendet wurde. Von der so gereinigten Flüssigkeit wurden dann kleine Mengen im Vakuum in Ampullen abgefüllt, die die in Abb. 3 dargestellte Form hatten.

Abb. 3 Ampulle, die bei der Thiophenvergiftung verwendet wurde.

5. Bestimmung des Schwefels im Katalysator und der Gifte im Synthesegas

Der Schwefelgehalt der vergifteten Katalysatoren wurde nach der mikrochemischen Methode von W. Zimmermann³⁰⁾ bestimmt. Bei dieser Methode, die bereits bei früheren Vergiftungsversuchen¹⁹⁾ angewendet wurde, wird zunächst in einem abgeschmolzenen Glasröhrchen durch Zusammenschmelzen der Probe mit metallischem Kalium der gesamte Schwefel in Sulfid umgewandelt. Das Sulfid wird dann in einer Wasserstoffatmosphäre mit HCl zersetzt und das entstehende H_2S in eine

$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -haltige Absorptionslösung überdestilliert. In dieser Lösung erfolgt die Schwefelbestimmung jodometrisch. Mit dieser Methode konnte der Schwefelgehalt auf $\pm 8\%$ genau bestimmt werden. Um festzustellen, ob der Schwefel im Katalysatorraum gleichmäßig verteilt ist, wurde die Schwefelkonzentration im oberen, mittleren und unteren Teil des Katalysators getrennt bestimmt.

Die H_2S -Konzentration im Synthesegas wurde in der gleichen Weise wie bei der mikrochemischen Methode nach W. Zimmermann³⁰⁾ bestimmt. Dabei wurde das H_2S -haltige N_2/H_2 -Gemisch durch eine $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Absorptionslösung geleitet, und das gebildete CdS wurde jodometrisch bestimmt. Eine H_2S -Konzentration von 1,5 ppm konnte auf diese Weise mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ bestimmt werden. Bei allen Vergiftungsversuchen mit H_2S wurde durch eine in gleicher Weise durchgeführte Bestimmung des H_2S -Gehaltes des Reaktionsgemisches, das den Katalysator verließ, nachgeprüft, ob das zugefügte Gift vollständig vom Katalysator aufgenommen wurde. Aus dem Gas mußte hier jedoch vorher mit Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte H_2SO_4 und 2 Teile H_2O) das gebildete NH_3 herausgewaschen werden. An einem gelben Ring von CdS , der sich am unteren Ende des in die $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -haltige Absorptionslösung eintauchenden Einleitungsrohres bildet, können schon etwa 5 γ S sicher erkannt werden.

Die Anwesenheit von Thiophen im Synthesegas wurde nur qualitativ geprüft. Eine Lösung von einigen mg Isatin in konzentrierter H_2SO_4 , die sich in einer hinter den Katalysator geschalteten Waschflasche befand, diente als sehr empfindlicher Nachweis dafür.

6. Vergiftungsmethoden

a) Vergiftung mit H_2S

Bei einem Teil der Versuche erfolgte die Vergiftung wie bei Brill und Tauster¹⁵⁾ durch stoßweise Zugabe kleiner H_2S -Mengen. Zu diesem Zweck war in der Apparatur vor dem Katalysator eine Umwegleitung eingebaut, die die Einführung von $0,725\text{ cm}^3$ oder von $0,126\text{ cm}^3$ H_2S in den Synthesegasstrom gestattete. Die Temperatur des Katalysators bei der Vergiftung betrug -100 , -78 , $+23$ und $+400^\circ\text{C}$. Bei einer anderen Methode wurde zur Vergiftung ein Gemisch aus Synthesegas und H_2S verwendet, dessen H_2S -Konzentration sehr klein war. Bei einigen Vorversuchen wurden solche Gemische durch Sättigung des Synthesegases mit H_2S bei tiefen Temperaturen hergestellt. Die Giftkonzentration konnte dabei aber nicht über längere Zeit konstant gehalten werden.

Dieses Ziel kann auf einem anderen Wege in einfacher Weise erreicht werden. Das Synthesegas wird bei dieser Methode bei konstanter Temperatur und annähernd konstanter Strömungsgeschwindigkeit über einen aluminiumhaltigen Katalysator geleitet, der vorher mit einem großen Überschuß an H_2S vergiftet worden war. Die bei einer Katalysatortemperatur von $303 \pm 1^\circ\text{C}$ bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gemessenen H_2S -Konzentrationen (in ppm) sind in der Abb. 4 zusammengestellt. Die Zahlen an den Punkten bezeichnen die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Meßwerte. Zwischen diesen Konzentrationsmessungen, die über mehr als einen Monat verteilt waren, wurde das bei 303°C und einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 10 l/h erhaltene H_2S -haltige Synthesegas (H_2S -Konzentration $1,6\text{ ppm} \pm 10\%$) zur Vergiftung der Katalysatoren verwendet.

Die Temperatur der Kontakte betrug bei der Vergiftung 500 , 400 und 23°C . Bei dem bei Zimmertemperatur durchgeführten Vergiftungsversuch wurde der reine Eisenkatalysator während der Giftzuführung durch eine Schütteleinrichtung dauernd mechanisch durchmischt, um eine möglichst gleichmäßige Vertei-

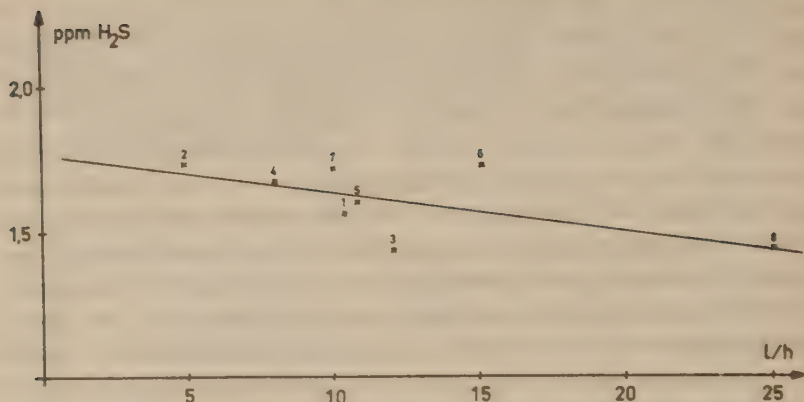


Abb. 4 Abhängigkeit der Schwefelkonzentration von der Strömungsgeschwindigkeit bei der Reduktion eines stark vergifteten Katalysators bei 303°C

lung des H_2S auf die einzelnen Katalysatorkörner zu erreichen.

b) Vergiftung mit S_2N_2

Eine Kühlfalle, die festes S_2N_2 enthielt, wurde in einer Umwegleitung so in die Apparatur (Abb. 1) eingebaut, daß es möglich war, den Synthesegasstrom hindurchzuleiten, bevor dieser mit dem Katalysator in Berührung kam. Während der Vergiftung wurde das Synthesegas durch die auf etwa +10° C gehaltene Kühlfalle geleitet und nahm dabei etwa 10 ppm S_2N_2 auf, wie man aus dem Schwefelgehalt der vergifteten Katalysatoren rück schließen kann.

c) Vergiftung mit Thiophen

Thiophen löst sich sehr stark im Hahnfett; daher wurde hier eine Art der Giftzuführung gewählt, bei der das Gift vor dem Katalysator nicht mit Hahnfett in Berührung kommt. Das Rohr-

stück AB (Abb. 3) der Ampulle, in der sich das Gift befand, wurde vor Beginn des Versuches unmittelbar vor dem Reaktionsgefäß in die Synthesegasleitung eingeschmolzen. Nach den kinetischen Messungen am unvergifteten Katalysator wurde zur Vergiftung die Ampulle bei C und D geöffnet und die direkte Verbindung zwischen A und B bei E durch Abschmelzen unterbrochen. Das Synthesegas kann danach nur durch die Ampulle zum Katalysator gelangen.

Während der Vergiftung wurden der Katalysator und die Ampulle entweder auf Zimmertemperatur gehalten oder auf -78°C abgekühlt. Das in der Ampulle enthaltene Thiophen enthielt das 5 bis 10fache der Menge an Schwefel, die zur vollständigen Vergiftung des Katalysators mit H_2S benötigt wurde. Der größte Teil des Giftes ging bei der Vergiftungstemperatur unzersetzt durch den Katalysator hindurch. Bei dieser Temperatur wurde so lange Synthesegas durch den Katalysator geleitet, bis im Ausgangsgas kein Gift mehr nachweisbar war.

Danach wurde das Reaktionsgefäß ausgepumpt, abgeschlossen, auf 400°C erhitzt und anschließend wieder mit Synthesegas gefüllt. Nach etwa 15 Minuten bei 400°C wurde aus dem Reaktionsgefäß eine Probe zur massenspektrometrischen Analyse auf Spaltprodukte des organischen Giftes entnommen.

C. Geschwindigkeitsgleichungen und ihre Aussagen über den Mechanismus der Ammoniaksynthese

1. Temkins Theorie

Die erste Geschwindigkeitsgleichung für die Ammoniaksynthese, die in einem größeren Druck- und Temperaturbereich anwendbar war, wurde 1940 von Temkin und Pyzhev⁷⁾ abgeleitet. Zu dieser Zeit war durch die Arbeiten von Emmett und Brunauer³⁾ bekannt, daß die Ammoniakbildung an Eisenkatalysatoren etwa mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft wie die Chemisorption des Stickstoffs. Winter³¹⁾ hatte die Zersetzung des NH_3 in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff studiert und konnte die dabei erhaltenen Ergebnisse am besten erklären, wenn er die Desorption des Stickstoffs als den langsamsten Schritt ansah. Außerdem wurde angenommen, daß die Konzentration des adsorbierten Stickstoffs durch den Partialdruck des Wasserstoffs und des Ammoniaks in der Gasphase bestimmt wird. In den Arbeiten von Taylor und Jungers³²⁾ sowie von Kozhenova und Kagan³³⁾ wurde bestätigt, daß die Stickstoffchemisorption ein sehr langsamer Vorgang sein muß.

Aufbauend auf diese Untersuchungen, dienten folgende Annahmen als Ausgangspunkt für die Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung von Temkin und Pyzhev⁷⁾:

- 1) Die Adsorption des Stickstoffs ist geschwindigkeitsbestimmend, und Stickstoffatome sind die in er Überzahl auf der Oberfläche vorhandenen stickstoffhaltigen Spezies.
- 2) Die Adsorption des Stickstoffs wird nicht durch die Gegenwart von Wasserstoff und Ammoniak beeinflusst.
- 3) Die Aktivierungsenergie der Stickstoffadsorption und der Stickstoffdesorption sowie die Adsorptionswärme des Stickstoffs ändern sich linear mit der Bedeckung der Oberfläche durch Stickstoffatome.

Die daraus hergeleitete Gleichung lautet:

$$(2) \quad \frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k_+ P_{\text{N}_2} \left(\frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_- \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha}.$$

Hier sind k_+ und k_- die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion, die mit den Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption k_a und die Desorption k_d des Stickstoffs sowie mit der Gleichgewichtskonstanten

$$(3) \quad K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

durch folgende Beziehungen verknüpft sind:

$$(4) \quad k_+ = k_a^{1-\alpha} k_d^\alpha K^\alpha \quad \text{und} \quad k_- = k_d^\alpha k_a^{1-\alpha} K^{\alpha-1}.$$

Die Konstante α ergibt sich aus dem verwendeten Modell für die Oberflächenheterogenität. Sie hat die Bedeutung

$\alpha = \frac{\Delta E_a}{\Delta Q}$ und gibt daher an, wie sich die Änderung der Adsorptionsaktivierungsenergie ΔE_a zur Änderung der Adsorptionswärme ΔQ des Stickstoffs verhält.

Der Wert der Konstanten α ergibt sich nicht aus der Theorie und muß daher experimentell bestimmt werden. Temkin und Pyzhev gelangten durch den Vergleich ihrer Gleichung (2) mit dem Ausdruck, den Winter³¹⁾ für die Geschwindigkeit der Ammoniakzersetzung gefunden hatte,

$$(5) \quad - \frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k \frac{P_{\text{NH}_3}^{0,9}}{P_{\text{H}_2}^{1,5}}$$

zu dem Schluß, daß α angenähert den Wert 0,5 haben wird.

Bei exakter Gültigkeit der Vorstellungen, die der kinetischen Gleichung (2) zugrunde liegen, muß die Geschwindigkeitskonstante k_+ unabhängig sein von der Verweilzeit des Reaktionsgemisches am Katalysator, von dem Verhältnis $P_{\text{N}_2}/P_{\text{H}_2}$ und vom Gesamtdruck. Die Konstante darf sich auch nicht ändern, wenn H_2 durch D_2 ersetzt wird. Außerdem sollte α temperaturunabhängig sein. Die Auswertung einer Reihe von kinetischen Messungen unter Verwendung der integrierten Form der Gleichung (2) ergab in einigen Fällen^{7,11)} eine relativ gute Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Verweilzeit und

von dem Verhältnis P_{N_2}/P_{H_2} mit $\alpha = 0,5$. In anderen Untersuchungen^{2,34,35)} wurden bessere Ergebnisse erzielt, wenn α von 0,5 verschieden ist.

Von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾ wurde gezeigt, daß der Wert von α mit abnehmender Wirksamkeit $x = P_{NH_3}/P_{NH_3,gl}$ des Katalysators gegen 0 strebt und daß auch die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im Druckbereich 1/3 bis 1 atm durch die Gleichung (2) nicht richtig beschrieben wird. Weiterhin wurde von Brill und Tauster³⁶⁾ nachgewiesen, daß α temperaturabhängig ist und daher die Formel von Temkin und Pyzhev (2) zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach der üblichen Arrhenius'schen Methode nicht verwendet werden kann.

In einer Arbeit, in der die Ammoniaksynthese weit entfernt vom Gleichgewicht untersucht wurde, haben Temkin, Morozov und Shapatina³⁷⁾ die Gleichung (2) modifiziert, um ihre Ergebnisse beschreiben zu können. Das einfache Modell der Oberflächenheterogenität wurde dabei beibehalten. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird jedoch nicht mehr die Stickstoffadsorption allein angesehen, vielmehr wird mit der Möglichkeit gerechnet, daß bei der Entfernung vom Gleichgewicht die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch einen Hydrierungsschritt mitbestimmt wird. Der gefundene Ausdruck

$$(6) \quad \frac{dP_{NH_3}}{dt} = \frac{k_{\pm} P_{N_2}^{1-\alpha} \left(1 - \frac{P_{NH_3}^2}{K P_{H_2}^3 P_{N_2}}\right)}{\left(\frac{L}{P_{H_2}} + \frac{P_{NH_3}^2}{K P_{H_2}^3 P_{N_2}}\right)^{\alpha} \left(\frac{L}{P_{H_2}} + 1\right)^{1-\alpha}}$$

enthält außer der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\pm}$ und α noch zusätzlich die Konstante L, die ein Maß für das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden langsamsten Reaktionsschritte ist. Wenn die Stickstoffchemisorption allein geschwindigkeitsbestimmend ist, dann geht Gleichung (6) in (2) über.

Die beiden genannten Geschwindigkeitsgleichungen (2 und 6) können nur dann exakt gültig sein, wenn das bei ihrer Herleitung verwendete Modell der Oberflächenheterogenität richtig ist. Von Scholten, Zwietering, Konvalinka und de Boer⁹⁾ wurde neuerdings die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Adsorption und Desorption von Stickstoff vom Bedeckungsgrad an einem einfach (mit 0,85 % Al_2O_3) promotierten Katalysator experimentell bestimmt. Dabei ergab sich (Abb. 5) durchaus nicht ein so einfaches Bild, wie es bei der Theorie

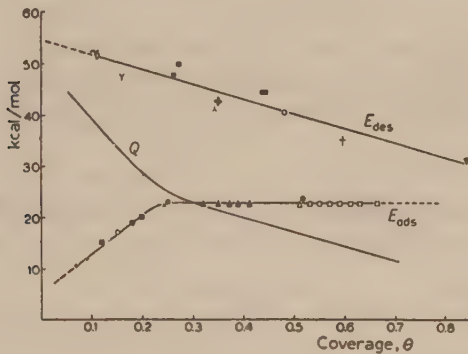


Abb. 5 Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Adsorption (E_{ads}) und der Desorption (E_{des}) sowie der Adsorptionswärme (Q) des Stickstoffs vom Bedeckungsgrad (θ) nach Scholten et al⁹⁾.

von Temkin vorausgesetzt wird. Da wahrscheinlich andere Eisenkatalysatoren ein ähnliches Energiespektrum der aktiven Zentren besitzen, kann man bei allen Geschwindigkeitsgleichungen, die eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie und der Adsorptionswärme des Stickstoffs vom Bedeckungsgrad voraussetzen, nicht erwarten, daß sich ihre Gültigkeit auf einen großen Bereich der Oberflächenbedeckung erstreckt.

2. Geschwindigkeitsgleichungen von Ozaki, Taylor und Boudart

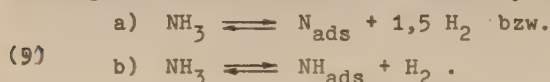
Von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾ wurden unter der Annahme, daß die Stickstoffchemisorption geschwindigkeitsbestimmend ist, Geschwindigkeitsgleichungen für die Ammoniaksynthese an einer homogenen Katalysatoroberfläche abgeleitet. Diese Gleichungen

$$(7) \quad a) \quad r = \frac{k_1 P_{N_2}}{\left(1 + \frac{K_0 P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}}\right)^2} \quad b) \quad r = \frac{k'_1 P_{N_2}}{\left(1 + \frac{K'_0 P_{NH_3}}{P_{H_2}}\right)^2}$$

weisen sehr große Ähnlichkeit mit den Ausdrücken auf, die die gleichen Autoren durch eine allgemeinere Behandlung der Temkin'schen Ableitung erhalten:

$$(8) \quad a) \quad r = \frac{k_1 P_{N_2}}{\left(1 + \frac{K_0 P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}}\right)^{2\alpha}} \quad b) \quad r = \frac{k'_1 P_{N_2}}{\left(1 + \frac{K'_0 P_{NH_3}}{P_{H_2}}\right)^{2\alpha}}$$

In diesen Formeln ist r die Reaktionsgeschwindigkeit, k_1 und k'_1 sind Geschwindigkeitskonstanten und K_0 sowie K'_0 die Gleichgewichtskonstanten für die Adsorptionsgleichgewichte



Bei den Gleichungen (7) und (8) ist die Rückreaktion nicht berücksichtigt. Der Unterschied zwischen (7a) und (8a) einerseits und (7b) sowie (8b) andererseits beruht darauf, daß die Oberfläche entweder vorwiegend mit N-Atomen (N_{ads} in 9a) oder mit NH-Radikalen (NH_{ads} in 9b) bedeckt sein kann, deren Konzentration durch die Gleichgewichte (9a) bzw. (9b) bestimmt wird.

Für $\alpha = 1$ ist (7a) mit (8a) und (7b) mit (8b) identisch.

Wenn $\alpha = \frac{\Delta E_a}{\Delta Q}$ gleich 1 wird, so bedeutet das, daß sich die

Aktivierungsenergie der Adsorption (E_a) und die Adsorptionswärme (Q) im gleichen Maße ändern, während die Desorptions-

aktivierungsenergie vom Bedeckungsgrad unabhängig ist. Wie aus Abb. 5 ersichtlich, sind solche Bedingungen zumindest bei dem von Scholten, Zwietering, Konvalinka und de Boer⁹⁾ untersuchten Katalysator in keinem Bereich der Oberflächenbedeckung wirklich erfüllt. Für keinen Bedeckungsgrad ist dort für α der Wert 1 wahrscheinlicher als irgendein anderer. In einer Reihe von Untersuchungen^{8,15,16,19,21,37,38)} wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeitsgleichungen (7) sowie die daraus durch Hinzufügen des entsprechenden Zersetzungsgliedes erhaltenen vollständigen Gleichungen

$$(10) \quad a) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1 P_{N_2} (1 - x^2)}{P_{NH_3, gl} (1 + \alpha x)^2} \quad b) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k'_1 P_{N_2} (1 - x^2)}{P_{NH_3, gl} (1 + \alpha' x)^2}$$

die Geschwindigkeit der Ammoniaksynthese bei Atmosphärendruck und darunter gut beschreiben. In Gleichung (10) ist

$$x = P_{NH_3} / P_{NH_3, gl} \quad , \quad \alpha = \frac{K_0 P_{NH_3, gl}}{P_{H_2}^{1,5}} \quad \text{und} \quad \alpha' = \frac{K'_0 P_{NH_3, gl}}{P_{H_2}} \quad .$$

Die Gültigkeit dieser Geschwindigkeitsgleichungen ist jedoch kein eindeutiger Beweis für die energetische Gleichheit aller aktiven Zentren unter Synthesebedingungen. Es könnte die Reaktion auch vorwiegend von solchen aktiven Stellen berührt werden, deren Energie in einem kleinen Intervall eines vorhandenen Energiespektrums liegt. Bei den kinetischen Messungen würde dann ein Mittelwert der verschiedenen beteiligten Aktivierungsenergien gefunden. Eine Änderung des Energiespektrums, zum Beispiel durch die Vergiftung des Katalysators, sollte sich dann durch eine Verschiebung dieses Mittelwertes bemerkbar machen.

3. Allgemeinere Gleichung für eine homogene Oberfläche

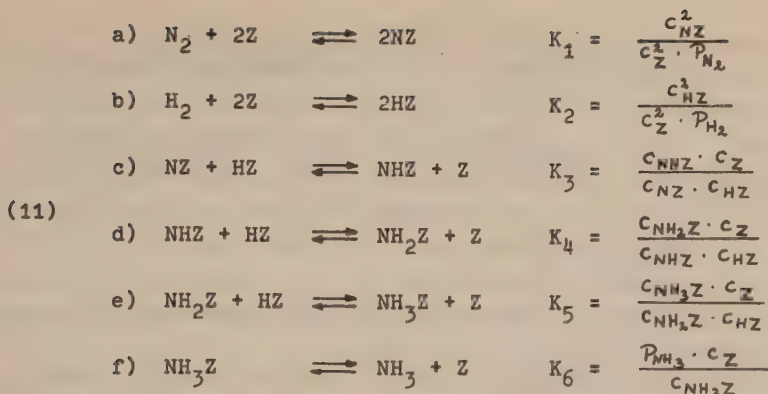
Aus der Arbeit von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾ ist bekannt, daß man ausgehend von verschiedenen Voraussetzungen praktisch zu der gleichen Geschwindigkeitsgleichung gelangen kann, und daß experimentelle Anhaltspunkte für das Vorliegen auch anderer adsorbierter stickstoffhaltiger Spezies als N-Atome auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sind. Es soll daher hier etwas näher untersucht werden, ob und in welcher Weise sich die Geschwindigkeitsgleichung (10) ändert, wenn man davon ausgeht, daß auf der katalytisch wirksamen Oberfläche mehrere adsorbierte Zwischenverbindungen in vergleichbarer Konzentration vorliegen.

Dazu soll zunächst nach einer Methode, die von Hougen und Watson³⁹⁾, von Laidler⁴⁰⁾ sowie von Corrigan⁴¹⁾ beschrieben wurde, eine möglichst allgemeine Geschwindigkeitsgleichung abgeleitet werden. Es werden dabei folgende Annahmen gemacht:

- 1) Die Bruttoreaktion besteht aus einer Folge von Reaktionsschritten, die alle bis auf einen, der geschwindigkeitsbestimmend ist, sehr schnell verlaufen.
- 2) Die Adsorptionsschritte sind alle Chemisorptionen und verlaufen nach dem Langmuir'schen Adsorptionsmechanismus für eine homogene Oberfläche.
- 3) Die Geschwindigkeitsgleichung für den langsamsten Schritt kann als Reaktion einfacher Ordnung geschrieben werden.
- 4) Die leeren aktiven Zentren Z und die adsorbierten Verbindungen NZ, NHZ usw. reagieren entsprechend dem Massenwirkungsgesetz.

Die Symbole NZ, NHZ usw. stehen hier für adsorbierte N-Atome, NH-Radikale usw., die auch als Verbindungen der aktiven Zentren Z mit den entsprechenden Atomen oder Radikalen aufgefaßt werden können.

Bei der Ammoniaksynthese kann die Bruttoreaktion (1) in die Reaktionsfolge



zerlegt werden. K_1 bis K_6 sind die Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Reaktionsschritte.

Wenn (11a) allein geschwindigkeitsbestimmend ist, dann kann die Reaktionsgeschwindigkeit der NH_3 -Synthese unter Berücksichtigung der Rückreaktion durch folgende Beziehung wiedergegeben werden:

$$(12) \quad r = k_1^* p_{N_2} c_Z^2 - k_{-1}^* c_{NZ}^2.$$

Die in dieser Formel enthaltenen Konzentrationen der freien aktiven Zentren (c_Z) und des adsorbierten Stickstoffs (c_{NZ}), die experimentell nicht bestimmt werden können, sollen nun durch Funktionen meßbarer Größen ausgedrückt werden.

Da die Gesamtkonzentration der freien und besetzten aktiven Zentren

$$(13) \quad Y = \text{konstant} = c_Z + c_{NZ} + c_{HZ} + c_{NHZ} + c_{NH_2Z} + c_{NH_3Z}$$

sich während der Reaktion nicht ändert und aus den Gleichgewichten (11b bis 11f) für die einzelnen Konzentrationen die Beziehungen

$$c_{\text{HZ}} = (K_2 P_{\text{H}_2})^{0.5} \cdot c_Z; \quad c_{\text{NZ}} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{K_6 K_5 K_4 K_3} (K_2 P_{\text{H}_2})^{0.5} \cdot c_Z;$$

$$(14) \quad c_{\text{NHZ}} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{K_6 K_5 K_4 K_2 P_{\text{H}_2}} \cdot c_Z; \quad c_{\text{NH}_2\text{Z}} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{K_6 K_5 (K_2 P_{\text{H}_2})^{0.5}} \cdot c_Z \text{ und}$$

$$c_{\text{NH}_3\text{Z}} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{K_6} \cdot c_Z$$

folgen, beträgt die Konzentration der freien aktiven Zentren:

$$(15) \quad c_Z = \frac{Y}{\left[1 + (K_2 P_{\text{H}_2})^{0.5} + \left(1 + \frac{1}{K_5 (K_2 P_{\text{H}_2})^{0.5}} + \frac{1}{K_5 K_4 K_2 P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_5 K_4 K_3 (K_2 P_{\text{H}_2})^{1.5}} \right) \frac{P_{\text{NH}_3}}{K_6} \right]}$$

Die Geschwindigkeitsgleichung (12) wird unter Berücksichtigung von (14):

$$(16) \quad r = k_1^* P_{\text{N}_2} c_Z^2 - k_{-1}^* \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{(K_6 K_5 K_4 K_3)^2 K_2^3 P_{\text{H}_2}} \cdot c_Z^2.$$

Im Gleichgewicht ist

$$(17) \quad \frac{k_1^*}{k_{-1}^*} = \frac{K}{K_2^3 (K_4 K_5 K_6)^2}$$

und daher kann (16) auch in der Form

$$(18) \quad r = k_1^* c_Z^2 \left(P_{\text{N}_2} - \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{K P_{\text{H}_2}^3} \right)$$

geschrieben werden. Daraus folgt dann mit (15):

$$(19) \quad r = \frac{Y^2 k_1^* \left(P_{\text{N}_2} - \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{K P_{\text{H}_2}^3} \right)}{\left[1 + (K_2 P_{\text{H}_2})^{0.5} + \left(1 + \frac{1}{K_5 (K_2 P_{\text{H}_2})^{0.5}} + \frac{1}{K_5 K_4 K_2 P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_5 K_4 K_3 (K_2 P_{\text{H}_2})^{1.5}} \right) \frac{P_{\text{NH}_3}}{K_6} \right]^2}$$

In gleicher Weise können auch für den Fall, daß ein anderer Schritt als (11a) geschwindigkeitsbestimmend ist, Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet werden. Da jedoch aus anderen Untersuchungen, in denen das Adsorptionsverhalten der beteiligten Gase (N_2 und H_2)³⁾ bzw. der Isotopenaustausch NH_3/D_2

und $N^{15}N^{15}/N^{14}N^{15}$ studiert wurde^{9,32,42)}, mit großer Sicherheit darauf geschlossen werden kann, daß die Schritte (11b bis 11f) schneller als (11a) verlaufen, soll hier nur die Gleichung (19) näher untersucht werden.

Wenn mit der Gleichung (19) Versuchsergebnisse beschrieben werden sollen, die bei Normaldruck im Temperaturbereich von 250 bis 400° C mit einem stöchiometrischen N_2/H_2 -Gemisch erhalten wurden, dann kann sie in wesentlich einfacherer Form geschrieben werden. Es werden dann maximal 0,5 % NH_3 gebildet. Deshalb können die Partialdrücke des Stickstoffs und des Wasserstoffs während der Reaktion als Konstanten betrachtet werden und mit guter Näherung den entsprechenden Gleichgewichtspartialdrücken gleichgesetzt werden. Als einzige Konzentrationsvariable tritt der Ammoniakpartialdruck auf, und diese kann durch $x = P_{NH_3} / P_{NH_3,gl}$ ersetzt werden.

Neben x wird bei den kinetischen Messungen die Verweilzeit bestimmt, die durch die Beziehung

$$(20) \quad \tau = \frac{273 \cdot P \cdot V_K \cdot 3,6 \cdot \emptyset}{T \cdot v} \quad [s]$$

definiert ist. P ist der Gesamtdruck (atm), $\emptyset$ das relative Kornzwischenvolumen (wird gleich 0,5 gesetzt), V_K das Katalysatorvolumen (cm^3), T die Temperatur des Katalysators ($^{\circ}K$) und v die Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases bei 0° C und 1 atm (l/h).

Durch die Einführung der obengenannten Vereinfachungen geht die Gleichung (19) über in:

$$(21) \quad \frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1 P_{N_2} (1 - x^2)}{P_{NH_3,gl} (1 + \alpha x)^2}$$

$$\text{mit } k_1 = \frac{y^2 k_1^*}{(1 + \sqrt{K_2 P_{H_2}})^2} \quad \text{und}$$

$$\alpha = \frac{P_{NH_3,gl}}{K_6 (1 + \sqrt{K_2 P_{H_2}})} \left(1 + \frac{1}{K_5 (K_2 P_{H_2})^{0,5}} + \frac{1}{K_5 K_4 K_2 P_{H_2}} + \frac{1}{K_5 K_4 K_3 (K_2 P_{H_2})^{1,5}} \right)$$

Man erhält also unter diesen Bedingungen eine Beziehung von der gleichen Form wie die Gleichung von Ozaki, Taylor und

Boudart⁸⁾. Die Konstanten k_1 und a haben aber hier eine andere physikalische Bedeutung. Dieses Ergebnis wird später noch bei einer ausführlichen Diskussion von Versuchsergebnissen verwendet. Durch Integration erhält man aus (21) unter der Bedingung, daß $x = 0$ für $\tau = 0$ ist, den Ausdruck:

$$(22) \quad k_1 = \frac{P_{NH_3,gl}}{P_{N_2} \cdot \tau} \left[\frac{1+a^2}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} - a \ln(1-x^2) - a^2 x \right].$$

Diese Gleichung, die sich auch durch Integration der vollständigen Geschwindigkeitsgleichung von Ozaki, Taylor und Boudart (10) ergibt, wurde zur Beschreibung der Ergebnisse der kinetischen Messungen dieser Arbeit verwendet. Die Bestimmung der Bestwerte von k_1 und a nach Gleichung (22) erfolgte mit Hilfe der elektronischen Rechenmaschine IBM 7090-Monitor nach einem von H. Dietrich ausgearbeiteten Programm¹⁹⁾ und war daher weitgehend objektiv. Von der Maschine wurde durch Variation der Konstanten a für die Funktion

$$(23) \quad \sum (k_{1(t)} - \bar{k})^2 = \text{Min}$$

ein Minimum gesucht. Für jedes τ , x -Wertepaar wird das zugehörige $k_{1(t)}$ berechnet, während $\bar{k}$ der Mittelwert dieser $k_{1(t)}$ -Werte für ein bestimmtes a ist,

In mehreren früheren Arbeiten^{8,15,19,21,38,43)} wurde gezeigt, daß die Gleichung (22) bei Atmosphärendruck und bei Verwendung eines stöchiometrischen N_2/H_2 -Gemischs die Abhängigkeit des Ammoniakpartialdruckes von der Verweilzeit gut beschreibt.

Es soll hier noch geprüft werden, ob die Gleichung (22) auch zur Auswertung der bereits früher erwähnten Ergebnisse von Temkin, Morozov und Shapatina³⁶⁾ verwendet werden kann. Diese Autoren fanden, daß die mit der Gleichung von Temkin und Pyzhev (2) berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_T nur bei den Messungen, die bei hohen Temperaturen durchgeführt wurden, von der Raumgeschwindigkeit unabhängig sind (Tab. 2). Die Ergebnisse bei tieferen Temperaturen (325 und 350° C) und entsprechend kleineren Wirksamkeiten x können sie dagegen nur durch die modifizierte Gleichung (6), die k'_T liefert, richtig

Tabelle 2

Versuchsergebnisse von Temkin, Morozov und Shapatina³⁶⁾
für 0,1 ml eines doppelt promotierten Katalysators

Temp. [° C]	Raum- geschw. v [h ⁻¹]	$X = \frac{P_{NH_3}}{P_{NH_3,gl}}$	$k_T \cdot 10^{-3}$ [atm ^{0,5} h ⁻¹]	$k'_T \cdot 10^{-3}$ [atm ^{0,5} h ⁻¹]	k_1
500	254 000	0,437	60,2	73,8	4,93
	190 000	0,496	62,0	73,6	5,04
	124 000	0,577	61,9	71,1	4,93
475	258 000	0,309	27,2	33,5	3,40
	191 000	0,355	27,6	32,7	3,42
	125 000	0,430	27,0	30,5	3,52
	60 000	0,560	27,6	30,1	3,38
450	257 000	0,224	13,6	16,7	2,08
	191 000	0,254	13,2	15,6	1,97
	124 700	0,319	14,2	16,0	2,04
	61 000	0,437	14,5	15,6	2,04
400	190 000	0,098	1,8	2,36	1,19
	124 000	0,121	1,9	2,22	1,16
	60 400	0,174	2,0	2,16	1,18
350	196 000	0,0343	0,231	0,335	0,409
	127 400	0,0462	0,273	0,346	0,398
	62 200	0,0757	0,358	0,396	0,406
325	194 000	0,0141	0,0386	0,0741	0,242
	126 400	0,0194	0,0476	0,0741	0,245
	61 400	0,0311	0,0595	0,0739	0,243

beschreiben, das heißt, durch eine Gleichung, die zwei geschwindigkeitsbestimmende Schritte, die Stickstoffchemisorption und einen Hydrierungsschritt, berücksichtigt. Das wurde von den genannten Autoren so gedeutet, daß bei größerer Entfernung vom Gleichgewicht die Geschwindigkeit der Ammoniak-synthese durch einen Hydrierungsschritt mitbestimmt wird.

Man kann die gleichen Meßwerte aber auch nach Gleichung (22) mit der Maschine auswerten und erhält dann die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , die, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, bei allen Versuchstemperaturen eine kleinere Fehlerbreite aufweisen als k_T . Die Resultate der kinetischen Messungen von Temkin, Morozov und Shapatina³⁶⁾ werden also durch eine Gleichung (22), die dann gilt, wenn die Stickstoffchemisorption die Geschwindigkeit der NH_3 -Synthese an einer homogenen Oberfläche allein bestimmt, zumindest ebensogut beschrieben wie durch Gleichung (6). Sie können daher nicht als Beweis für das Vorhandensein zweier geschwindigkeitsbestimmender Schritte angesehen werden. Dieses Ergebnis zeigt außerdem, daß hier aus der Gültigkeit einer bestimmten kinetischen Gleichung keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Mechanismus

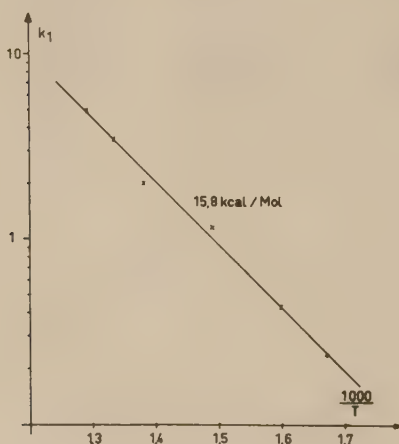


Abb. 6 Temperaturabhängigkeit von k_1 der Tab. 2

der Reaktionen gezogen werden können. In der Abb. 6 ist die Temperaturabhängigkeit von k_1 der Tabelle 2 graphisch dargestellt. Die Punkte liegen relativ gut auf einer Geraden, und die Aktivierungsenergie beträgt 15,8 kcal/Mol. Für doppelt promotierte Katalysatoren, die in ihrer Zusammensetzung den hier verwendeten vergleichbar sind, wurden von anderen Autoren^{8,14,19)} Werte zwischen 14 und 20 kcal/Mol angegeben.

4. Abschätzung der Fehlerbreite von a

Mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode der Bestimmung der Konstanten k_1 und a aus den Meßwerten x und τ , bei der das a solange variiert wird, bis der Fehler von k_1 den kleinsten Wert erreicht, erhält man Geschwindigkeitskonstanten, deren Fehler $\pm 4\%$ nicht übersteigt, wenn x und τ mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ bzw. $\pm 2\%$ gemessen werden. Das war bei der überwiegenden Mehrzahl der durchgeführten Messungen der Fall. Daher konnte auch die für die Charakterisierung der Katalysatoreigenschaften verwendete Aktivierungsenergie auf etwa $\pm 1,5$ kcal/Mol genau bestimmt werden.

Über die Fehlerbreite der Konstanten a gibt die verwendete Auswertungsmethode keine Auskunft. Zur Bestimmung des Fehlers von a müssen deshalb andere Auswertungsmöglichkeiten der Gleichung (22) herangezogen werden, die eine direkte Berechnung des Wertes von a ermöglichen.

Nach den Regeln der Ausgleichsrechnung wird die Berechnung von a und k_1 so durchgeführt, daß

$$(31) \quad \sum_i \left[a^2 \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1+x_i}{1-x_i} - x_i \right) + a \ln \frac{1}{1-x_i^2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1+x_i}{1-x_i} - k_1 \tau_i \right]^2 = \text{Min}$$

zu einem Minimum wird.

Die Größe a ergibt sich dabei als eine Lösung der Gleichung 3. Grades:

$$\begin{aligned}
 & 2a^2[\sum A_i \sum \tau_i^2 - (\sum A_i \tau_i)^2] + 3a^2[\sum A_i B_i \sum \tau_i^2 - \sum A_i \tau_i \sum B_i \tau_i] \\
 (32) \quad & + a[\sum \tau_i^2 (2 \sum A_i C_i + \sum B_i^2) - 2 \sum A_i \tau_i C_i \tau_i - (\sum B_i \tau_i)^2] \\
 & + \sum B_i C_i \sum \tau_i^2 - \sum B_i \tau_i \sum C_i \tau_i = 0
 \end{aligned}$$

wobei $A_i = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x_i}{1-x_i} - x_i$, $B_i = \ln \frac{1}{1-x_i^2}$ und $C_i = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x_i}{1-x_i}$

In dieser Gleichung treten als Koeffizienten Summen und Differenzen annähernd gleich großer Zahlen auf, die mit den mittleren Fehlern der Meßgrößen x_1 und τ_1 behaftet sind. Durch Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes ergibt sich für die Koeffizienten und daher auch für a ein wesentlich größerer Fehler als für die gemessenen Werte.

Die numerische Berechnung des Fehlers ist leider sehr langwierig, und es wird daher versucht, auf einem anderen Wege die Genauigkeit von a annähernd abzuschätzen. Mit den Abkürzungen von Gleichung (32) erhält man für jedes gemessene x_1, τ_1 -Wertepaar eine Bestimmungsgleichung für k_1 :

$$(33) \quad k_1 = (a^2 A_1 + a B_1 + C_1) \frac{1}{\tau}$$

Durch Kombination von zwei Gleichungen der Form (33) für zwei gemessene τ_1, x_1 -Wertepaare erhält man eine quadratische Gleichung, die nach a aufgelöst lautet:

$$(34) \quad a = -\frac{\Delta \frac{B}{\tau}}{2 \Delta \frac{A}{\tau}} + \sqrt{\frac{(\Delta \frac{B}{\tau})^2}{(2 \Delta \frac{A}{\tau})^2} - \frac{\Delta \frac{C}{\tau}}{\Delta \frac{A}{\tau}}}$$

Der Fehler von a beträgt dann:

$$\begin{aligned}
 (35) \quad \sigma_a = \pm & \sqrt{\left\{ \left[\frac{\Delta \frac{B}{\tau}}{2(\Delta \frac{A}{\tau})^2} + \left(-\frac{(\Delta \frac{B}{\tau})^2}{2(\Delta \frac{A}{\tau})^3} + \frac{\Delta \frac{C}{\tau}}{(\Delta \frac{A}{\tau})^2} \right) \frac{1}{2\sqrt{(\frac{\Delta B}{2\Delta A \tau})^2 - \frac{\Delta C}{\Delta A \tau}}} \right] 6\Delta \frac{A}{\tau} \right\}^2} \\
 & + \left\{ \left[\frac{1}{2\Delta \frac{A}{\tau}} + \frac{\Delta \frac{B}{\tau}}{(2\Delta \frac{A}{\tau})^2} \frac{1}{\sqrt{(\frac{\Delta B}{2\Delta A \tau})^2 - \frac{\Delta C}{\Delta A \tau}}} \right] 6\Delta \frac{B}{\tau} \right\}^2 + \left\{ \frac{6\Delta \frac{C}{\tau}}{2\Delta \frac{A}{\tau} \sqrt{(\frac{\Delta B}{2\Delta A \tau})^2 - \frac{\Delta C}{\Delta A \tau}}} \right\}^2
 \end{aligned}$$

Hier ist: $\Delta \frac{A}{\tau} = \frac{A_i}{\tau_i} - \frac{A_h}{\tau_h}$,

$$\Delta \frac{B}{\tau} = \frac{B_i}{\tau_i} - \frac{B_h}{\tau_h},$$

$$\Delta \frac{C}{\tau} = \frac{C_i}{\tau_i} - \frac{C_h}{\tau_h},$$

$$\sigma \Delta \frac{A}{\tau} = \pm \sqrt{\left(\frac{A_i}{\tau_i} \sigma \tau_i\right)^2 + \left(\frac{A_h}{\tau_h} \sigma \tau_h\right)^2 + \left(\frac{1}{\tau_i} \left[\frac{1}{1-x_i^2} - 1\right] \sigma x_i\right)^2 + \left(\frac{1}{\tau_h} \left[\frac{1}{1-x_h^2} - 1\right] \sigma x_h\right)^2},$$

$$\sigma \Delta \frac{B}{\tau} = \pm \sqrt{\left(\frac{B_i}{\tau_i} \sigma \tau_i\right)^2 + \left(\frac{B_h}{\tau_h} \sigma \tau_h\right)^2 + \left(\frac{x_i}{\tau_i(1-x_i^2)} \sigma x_i\right)^2 + \left(\frac{x_h}{\tau_h(1-x_h^2)} \sigma x_h\right)^2},$$

und

$$\sigma \Delta \frac{C}{\tau} = \pm \sqrt{\left(\frac{C_i}{\tau_i} \sigma \tau_i\right)^2 + \left(\frac{C_h}{\tau_h} \sigma \tau_h\right)^2 + \left(\frac{1}{\tau_i(1-x_i^2)} \sigma x_i\right)^2 + \left(\frac{1}{\tau_h(1-x_h^2)} \sigma x_h\right)^2}.$$

Mit der Gleichung (35) wurde der relative Fehler von a (σ_a/a), der bei dieser Bestimmungsmethode auftritt, für Messungen an einem einfach promotierten Katalysator (7. Fe-Al-Versuch) bei 300° C ausgerechnet. Dieser Fehler ist dann, wenn zur Berechnung von a die Ergebnisse bei der größten und bei der kleinsten Verweilzeit verwendet werden, am kleinsten, er beträgt jedoch auch dann noch ± 13 %. Liegen jedoch die benötigten τ_1 , x_1 -Wertepaare dicht beieinander, ergibt sich ein Fehler von nahezu ± 50 %. Der wirkliche Fehler von a wird zwischen diesen beiden Extremen liegen. Die experimentellen Fehler der Meßwerte x_1 und τ_1 , die dieser Abschätzung zugrunde liegen, betragen $\sigma x_i = \pm 3$ % und $\sigma \tau_i = \pm 2$ %.

Tauster⁴³⁾ hatte bei einer sehr rohen Abschätzung für a einen Fehler von ± 15 % erhalten.

5. Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten a und k_1

Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung (19) berücksichtigt die Möglichkeit, daß die Konzentrationen von HZ, NZ, NHZ, NH_2Z und NH_3Z auf der Oberfläche beliebig groß sein können. Die Summanden im Nenner dieser Gleichung sind ein Maß für die Konzentrationen der einzelnen Oberflächenverbindungen. Die Gleichung (19) vereinfacht sich beträchtlich, wenn praktisch nur eine Adsorptionsverbindung (NZ oder NHZ) vorhanden ist.

So erhält man für den Fall, daß adsorbierter Stickstoff (NZ) bei weitem überwiegt mit

$$(24) \quad \frac{P_{NH_3,gl}}{K_6} \left(1 + \frac{1}{K_5(K_2 P_{H_2})^{0,5}} + \frac{1}{K_5 K_4 K_2 P_{H_2}} \right) \ll \frac{P_{NH_3,gl}}{K_6 K_5 K_4 K_3 (K_2 P_{H_2})^{1,5}}$$

aus (19) die Gleichung (7a) mit $K_O = \frac{1}{K_6 K_5 K_4 K_3 K_2^{1,5}}$.

Wenn dagegen

$$(25) \quad \frac{P_{NH_3,gl}}{K_6} \left(1 + \frac{1}{K_5 (K_1 P_{H_2})^{0,5}} + \frac{1}{K_5 K_4 K_3 (K_2 P_{H_2})^{1,5}} \right) \ll \frac{P_{NH_3,gl}}{K_6 K_5 K_4 K_2 P_{H_2}},$$

das heißt, wenn NH auf der Oberfläche am häufigsten ist, erhält man aus (19) die Beziehung (7b) mit $K_O' = \frac{1}{K_6 K_5 K_4 K_2}$.

Die beiden von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾ abgeleiteten Formeln (7a und 7b) sind also Spezialfälle von (19).

Da in der vorliegenden Arbeit die kinetischen Messungen immer mit einem stöchiometrischen N_2/H_2 -Gemisch durchgeführt wurden, können die Ergebnisse keine Auskunft über das Verhältnis der Konzentrationen der auf der Oberfläche chemisorbierten Moleküle geben. Solche Informationen sind aber zu erwarten, wenn bei den kinetischen Messungen der Wasserstoffpartialdruck bzw. das Verhältnis P_{N_2}/P_{H_2} variiert wird.

Letzteres geschah zum Beispiel in einer Arbeit von Krabetz und Peters³⁸⁾. Dort wurde die Kinetik der NH_3 -Synthese an einfach und doppelt promotierten Eisenkatalysatoren bei Atmo-

sphärendruck untersucht. Als Maß für das Mischungsverhältnis P_{N_2}/P_{H_2} wurde die Größe $y = 4/3 P_{H_2}$ eingeführt. Bei den Versuchen wurde y zwischen 1 und $1/3$ variiert.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte mit Hilfe der integrierten Form der Geschwindigkeitsgleichungen (7a) bzw. (7b), die umgeformt wurden zu:

$$(26) \quad k = y^{1,5} (4-3y)^{0,5} p v_0 \left[0,5 + \frac{A^2}{2(4-3y)p} \ln \frac{1+x}{1-x} - \frac{A}{(4-3y)^{0,5} p^{0,5}} \ln(1-x^2) - x \right],$$

wobei $A = \frac{2}{K^{0,5} k_0}$ und $k = k_1 K^{-0,5} k_0 (1/2)(4/3)^{1,5} (273/T)^\phi$

und

$$(27) \quad k' = y^{1,5} (4-3y)^{0,5} p^2 v_0 \left[0,5 + \frac{A'^2}{2(4-3y)y p^2} \ln \frac{1+x}{1-x} - \frac{A'}{(4-3y)^{0,5} y^{0,5} p} \ln(1-x^2) - x \right]$$

mit $A' = \frac{2}{K^{0,5} k'_0} (4/3)^{0,5}$ und

$$k' = k_1 K^{-0,5} k_0^{-2} (1/2)(4/3)^{1,5} (273/T)^\phi$$

Dabei wurde gefunden, daß für die doppelt promotierten Katalysatoren die Gleichung (26) gilt, während die Ergebnisse an einfach promotierten Kontakten besser durch (27) beschrieben werden. Bei konstanter Temperatur konnten von Krabetz und Peters mit dem gleichen A bzw. A' konstante k oder k'-Werte erhalten werden (vgl. Tab. 3).

Bei der Auswertung der gleichen Meßwerte nach Gleichung (22) mit der Maschine waren die berechneten A- bzw. A'-Werte sowie auch k_1 abhängig vom Mischungsverhältnis P_{N_2}/P_{H_2} . Die Bestimmung von A oder A' aus dem von der Maschine ermittelten a erfolgte mit der Beziehung:

$$(28) \quad \begin{aligned} \text{a) } A &= \frac{2 P_{N_2}^{0,5}}{a} = \frac{(4-3y)^{0,5}}{a} & \text{oder} \\ \text{b) } A' &= \frac{2 (P_{N_2} \cdot P_{H_2})^{0,5}}{a} = \frac{(4-3y)^{0,5} \cdot (3/4y)^{0,5}}{a} \end{aligned}$$

Die auf diese Weise erhaltenen Werte für A oder A' wurden mit

Tabelle 3

Meßwerte von Krabetz und Peters³⁸⁾

Tempera- tur	Gaszu- sammen- setzung %	Raumge- schwin- digkeit	$\frac{P_{NH_3}}{P_{NH_3,gl}}$	k berechnet nach (26)	k berechnet nach (26) mit A von der Masch.
-----------------	-----------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	--------------------------	---

a) Katalysator Nr. 20 (2 % Al_2O_3 , 0,8 % K_2O)

333	1/3	2760	0,641	140	144
		4000	0,562	130	136
		5410	0,524	140	146
		6650	0,489	143	146
		8060	0,456	138	143
		9350	0,427	132	137
				A = 0,1	A = 0,122
333	2/3	4060	0,420	136	103
		5230	0,384	139	100
		6830	0,345	134	100
		8060	0,337	139	106
		9470	0,311	142	102
		10650	0,304	149	106
				A = 0,1	A = 0,039
333	1	2700	0,398	121	64,8
		4060	0,346	127	65,0
		5350	0,317	126	64,2
		6530	0,301	145	71,8
		6650	0,292	137	60,0
		9240	0,268	-	64,6
				A = 0,1	A = 0,0061

Fortsetzung von Tabelle 3

Tempera- tur	Gaszu- sammen- setzung γ	Raumge- schwin- digkeit	$\frac{P_{NH_3}}{P_{NH_3, gl}}$	k berechnet nach (26)	k berechnet nach (26) mit A von der Masch.
372	1	2530	0,906	2780	2500
		3910	0,840	2910	2590
		5290	0,772	2810	2470
		6220	0,734	2760	2410
		7990	0,685	2840	2450
		9280	0,664	2730	2590
				A = 0,24	A = 0,19
372	2/3	4000	0,889	2570	2900
		4940	0,850	2510	2860
		6520	0,820	2860	3210
		7990	0,761	2550	2940
		9340	0,731	2500	2990
		10633	0,697	2440	2890
				A = 0,24	A = 0,32
b) Katalysator Nr. 27 (4 % Al_2O_3)					
357	1	2880	0,588	395	354
		4170	0,540	436	388
		5280	0,499	438	396
		5350	0,497	438	385
		6700	0,451	419	369
		6750	0,454	430	378
		8050	0,415	403	354
		9350	0,398	423	355
				A' = 0,1	A' = 0,075
357	2/3	4110	0,663	403	436
		4110	0,664	410	440
		5350	0,624	426	460
		6750	0,561	393	425
		8050	0,537	401	435
		9330	0,517	414	447
		10630	0,492	409	446
				A' = 0,1	A' = 0,122

abnehmendem γ , das heißt also, mit sinkendem H_2 -Partialdruck und steigendem N_2 -Partialdruck größer (vgl. Tab. 3). In die Tabelle sind auch die damit berechneten k - bzw. k' -Werte eingetragen. Letztere sind, wie die von Krabetz und Peters gefundenen Geschwindigkeitskonstanten, unabhängig von der Raumgeschwindigkeit v_0 ; sie sind aber abhängig vom Verhältnis P_{N_2}/P_{H_2} .

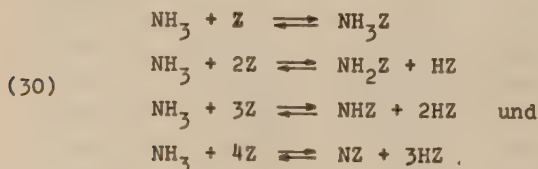
Ein solches Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten ist nicht mit den Geschwindigkeitsgleichungen von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾ zu erklären, es ist jedoch bei Gültigkeit der allgemeineren Gleichung (19) dann zu erwarten, wenn der Wasserstoff während der Reaktion aktive Zentren für die Stickstoffchemisorption blockiert.

Die von der Maschine berechnete Geschwindigkeitskonstante hat dann die Bedeutung

$$(29) \quad k_1 = \frac{4 k_1^* \gamma^2 P_{N_2}}{(1 + \sqrt{K_2 P_{H_2}})^2}$$

Wenn Messungen bei unterschiedlichem P_{H_2} vorliegen, dann kann aus (29) die Adsorptionskonstante des Wasserstoffs (K_2) unter Synthesebedingungen bestimmt werden. Für die Messungen von Krabetz und Peters³⁹⁾ an dem Katalysator Nr. 20 (Tab. 3) ergab sich dabei: $K_2(333^\circ \text{C}) = 1,2$ und $K_2(372^\circ \text{C}) = 0,87$. Daraus kann eine Adsorptionswärme für H_2 von 5,5 kcal/Mol berechnet werden. Von Emmett und Brunauer^{3a)} wurde hierfür experimentell ein Wert von 8,5 kcal/Mol bestimmt.

Die Meßwerte bei 333°C an dem gleichen Katalysator können auch zur Berechnung des Verhältnisses der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten $1/K_6 : 1/K_6 K_5 : 1/K_6 K_5 K_4 : 1/K_6 K_5 K_4 K_3$ für die Reaktionen



verwendet werden. Daraus folgt, daß die Konstanten für die

letzten drei Gleichgewichte in der gleichen Größenordnung liegen, während $1/K_6$ mehr als 10^3 mal kleiner ist. Es würden also NZ , NHZ und NH_2Z in vergleichbaren Konzentrationen bei $333^\circ C$ auf der Oberfläche vorliegen, die wesentlich größer sind als diejenige von NH_3Z .

Bei allen in Tab. 3 zusammengestellten Messungen ändert sich das A bzw. A' in der gleichen Weise mit dem H_2 -Partialdruck, wie es nach Gleichung (19) zu erwarten ist. In den meisten Fällen ist aber diese Änderung nicht größer als der im vorigen Abschnitt abgeschätzte Fehler der Konstanten A bzw. A' . Daher kann aufgrund der Messungen von Krabetz und Peters (Tab. 3) nicht eindeutig entschieden werden, ob während der Reaktionen die Oberfläche nur von N -Atomen bzw. NH -Radikalen bedeckt ist und eine der Gleichungen (10) gilt, oder ob mehrere stickstoffhaltige Spezies auftreten, was die Verwendung der Gleichung (19) erforderlich machen würde.

Der Fehler von k_1 wird, wie die Tab. 3 weiterhin zeigt, durch die Größe der Konstanten A bzw. A' wenig beeinflusst. Er ist jedoch bei den mit der Maschine berechneten k_1 -Werten der Tab. 3 immer kleiner als bei den von Krabetz und Peters mit dem gleichen A bzw. A' für verschiedene H_2 -Partialdrucke erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten. Eine Bedeckung der Oberfläche mit mehreren stickstoffhaltigen Spezies während der Reaktion wird daher als wahrscheinlicher angesehen als das Vorhandensein nur einer Adsorptionsverbindung (N -Atome oder NH -Radikale) auf dem Katalysator.

Eine eindeutige Entscheidung wäre hier wahrscheinlich entweder durch kinetische Messungen bei unterschiedlichem H_2 -Partialdruck, jedoch mit einer wesentlich größeren Genauigkeit, als sie zur Zeit von uns erreicht wird, oder durch infrarotspektroskopische Untersuchungen unter Synthesebedingungen möglich.

6. Die Temperaturabhängigkeit von a

Die Auftragung der a^* -Werte ($a^* = a/P_{\text{NH}_3, \text{gl}}$) gegen $1000/T$ ergab bei allen Versuchen in den für kinetische Messungen geeigneten (vgl. Diskussion im experimentellen Teil) schmalen Reaktionsgefäßen durchgebogene Linien^{21, 44)}. Die Abb. 7

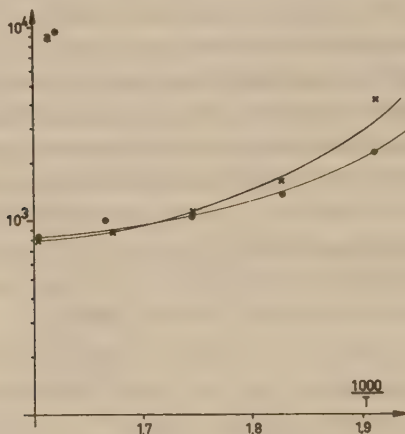


Abb. 7 Temperaturabhängigkeit der Konstanten a^* bei einem Fe-Katalysator (x) und bei einem Fe-Al-Katalysator (O)

gibt charakteristische Beispiele dafür wieder. Bei einer exakten Gültigkeit der Gleichung von Ozaki, Taylor und Boudart (10) ist ein solches Verhalten nicht zu erwarten. Es ist jedoch möglich, daß die bei der Ableitung dieser Gleichung verwendete Annahme einer homogenen Oberfläche nur eine Näherung darstellt. Die Gleichung (10) gilt dann immer nur in einem bestimmten Bereich der Oberflächenbedeckung. Dieser Bereich verschiebt sich zu größeren Bedeckungsgraden hin, wenn die Reaktionstemperatur erhöht wird. So erhält man zum Beispiel an einem reinen Eisenkatalysator bei 250°C aus der Beziehung

$$(36) \quad \Theta = \frac{\alpha x}{1 + \alpha x}$$

für Θ Werte zwischen 0,22 und 0,51, und bei 350°C ist $0,53 < \Theta < 0,70$.

Nach Scholten et al.⁶⁾ ist nun die Adsorptionswärme des Stickstoffs vom Bedeckungsgrad abhängig (Abb. 5). Eine solche Abhängigkeit könnte daher auch für die Konstante α^* vorhanden sein, wenn nach Ozaki, Taylor und Boudart der Bedeckungsgrad durch das Adsorptionsgleichgewicht (9a) mit der Gleichgewichtskonstanten K_0 bestimmt wird. Es wäre dann $\alpha^* = K_0 / P_{\text{H}_2}^{1,5}$. Aus der Beziehung $K_0 = (K_a / K)^{0,5}$, wobei K_a die Adsorptionskonstante des Stickstoffs ist und K die Gleichgewichtskonstante für die Ammoniakbildung, folgt, daß die Wärmetönung (Q_1) von (9a) aus der Adsorptionswärme (Q) des N_2 und der Bildungswärme des NH_3 (ΔH) nach

$$(37) \quad Q_1 = 1/2(Q - \Delta H)$$

berechnet werden kann.

Unter Verwendung der Werte von Scholten et al.⁹⁾ (Abb. 5) für Q und der oben genannten mittleren Bedeckungsgrade erhält man für Q_1 positive Werte, die mit zunehmendem Bedeckungsgrad größer werden. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit der beobachteten Temperaturabhängigkeit von α^* überein. Die Krümmung der Kurve bei der Arrheniusauftragung der α^* -Werte kann daher nicht durch die Abhängigkeit der Adsorptionswärme vom Bedeckungsgrad erklärt werden. Wenn diese Erklärung richtig wäre, müßte außerdem wegen der relativ großen Änderung des Bedeckungsgrades mit der Verweilzeit bei konstanter Temperatur das α^* von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig sein. Das wurde nicht beobachtet.

Die Temperaturabhängigkeit von α^* ist dagegen bei Gültigkeit der allgemeineren Geschwindigkeitsgleichung (19), das heißt, wenn mehrere stickstoffhaltige Spezies auf der Oberfläche vorliegen, in einfacher Weise so zu deuten, daß sich die relative Häufigkeit der chemisorbierten Zwischenverbindungen, bedingt durch die unterschiedlichen Wärmetönungen der Adsorptionsgleichgewichte (30), mit der Temperatur ändert. Bei der Erhöhung der Temperatur gewinnen diejenigen Gleichgewichte, die eine geringere Adsorptionswärme haben, zunehmend an Be-

deutung. Dies wäre außerdem ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der im vorigen Abschnitt gegebenen Deutung der Versuchsergebnisse von Krabetz und Peters³⁸⁾.

7. Einfluß der Rückdiffusion auf die Kinetik

Von Brill und Tauster¹⁵⁾ war bei kinetischen Untersuchungen in breiten Reaktionsgefäßen (Abb. 2, A) gefunden worden, daß die Aktivierungsenergie oberhalb 300° C bis auf 50 kcal/Mol ansteigt. Ein solcher Anstieg der Aktivierungsenergie wurde bei Verwendung der schmalen Katalysatorgefäße (Abb. 2, B und C) in keinem Fall beobachtet, und es ist daher naheliegend, die von Brill und Tauster gefundene Abweichung mit der Geometrie des Katalysatorbettes in Verbindung zu bringen.

Wie bereits bei der Beschreibung der Reaktionsgefäße erwähnt wurde, tritt bei den breiten Reaktionsgefäßen eine starke Rückdiffusion des gebildeten NH_3 in den Raum vor dem Katalysator auf. Die Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung (22) wird jedoch durch die Rückdiffusion formal nicht wesentlich beeinflusst, denn es kann damit die Kinetik sowohl in den schmalen als auch in den breiten Reaktionsgefäßen beschrieben werden. Bei den in den breiten Reaktionsgefäßen durchgeführten Versuchen muß lediglich ein größeres a gewählt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 sind dann genauso konstant (vgl. Tab. 4 u. 5) wie bei den Versuchen in den günstigeren schmalen Katalysatorgefäßen. Durch den Anstieg des a bei den breiten Gefäßen bei höheren Temperaturen werden die k_1 -Werte und damit die Aktivierungsenergie größer.

Es ist möglich, daß das unerwartete Verhalten der a -Werte durch die Form der kinetischen Gleichung (21) bedingt ist. Hier erscheint der Ammoniakpartialdruck als $x = P_{\text{NH}_3}/P_{\text{NH}_3, \text{gl}}$ im Nenner, das heißt, die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Gegenwart von NH_3 vermindert. Als ein Maß für die Stärke der Hemmung durch Ammoniak kann die Konstante a angesehen werden, die in Abwesenheit eines Diffusionseinflusses eine Summe von Adsorptionsgleichgewichten charakterisiert. Durch

Tabelle 4

Versuchsergebnisse bei 350° C

Katalysator	τ	X	k_1	α^*
3. Fe-Al	0,0367	0,327	11,1	3 200
(Breites	0,0596	0,327	11,2	
Reaktions-	0,0876	0,441	11,2	
gefäß)	0,130	0,501	11,2	
	0,173	0,546	11,1	
	0,208	0,578	11,2	
Mittelwert von $k_1 = 11,2$				
7. Fe-Al	0,0337	0,388	2,59	836
(Schmales	0,0444	0,435	2,59	
Reaktions-	0,0569	0,479	2,61	
gefäß)	0,0786	0,539	2,61	
	0,103	0,590	2,60	
	0,116	0,614	2,59	
Mittelwert von $k_1 = 2,60$				

die Rückdiffusion wird das NH_3 -Konzentrationsgefälle im Katalysatorbett in der in Abb. 7 schematisch dargestellten Weise verschoben. Dadurch wird die ohnehin vorhandene reaktionshemmende Wirkung des NH_3 verstärkt, was sich durch ein Anwachsen des α , besonders bei höheren Temperaturen bemerkbar macht.

Tabelle 5

Vergleich der Konstanten k_1 und a^* in einem schmalen und einem breiten Reaktionsgefäß

Katalysator	Temperatur [°C]	k_1	a^*
3. Fe-Al (breites Reaktions- gefäß)	249,7	0,0545	3 680
	275,0	0,161	2 220
	299,8	0,473	1 790
	325,0	1,91	2 030
	350,0	11,2	3 200
7. Fe-Al (schmales Reaktions- gefäß)	249,8	0,0589	2 260
	275,0	0,164	1 360
	300,0	0,454	1 040
	327,9	1,28	1 000
	350,0	2,60	835

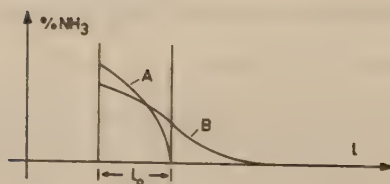


Abb. 8 NH_3 -Konzentrationsgefälle im Katalysatorbett ohne (A) und mit Rückdiffusionseinfluß (B) (schematisch).
 L_0 = Länge des Katalysatorbettes

Tabelle 6

Frequenzfaktoren und BET-Oberfläche

Versuchs-Nr.	Frequenzfaktor $k_0 \cdot 10^{-8} [\text{s}^{-1}]$	BET-Oberfläche $s [\text{m}^2/\text{g}]$	$k_0 \cdot 10^{-8}$ $[\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}]$	$\sqrt{k_0 \cdot 10^{-8}}$ $[\text{g}^{1/2} \text{s}^{-1/2} \text{m}^{-2}]$
7. Fe-Al	5,4	23,80	0,23	0,48
10. Fe-Al	4,7	22,06	0,21	0,46
11. Fe-Al	6,2	27,40	0,23	0,48
12. Fe (I) ⁺	1,06	1,34	0,79	0,89
12. Fe (II) ⁺	0,80	1,23	0,65	0,81
13. Fe	0,85	1,28	0,67	0,82
15. Fe	0,64	1,19	0,54	0,74
16. Fe	0,75	1,12	0,67	0,82

8. Die Wirkung des Al_2O_3 auf der Katalysatoroberfläche

Die kinetischen Messungen an den unvergifteten Katalysatoren aus reinem Eisen und aus Eisen + 3 % Al_2O_3 ergaben Übereinstimmend mit dem Ergebnis von Brill und Tauster¹⁵⁾, daß beide Kontakte die gleiche Aktivierungsenergie aufweisen. Lediglich der Frequenzfaktor k_0 ist bei den mit Al_2O_3 verstärkten Katalysatoren größer.

Es soll daher der Zusammenhang zwischen dem Frequenzfaktor k_0 und der Oberflächengröße s etwas näher untersucht werden. Diese Werte sind für die gemessenen Katalysatorproben in der Tabelle 6 zusammengestellt.

+) (I) bedeutet vorderer und (II) hinterer Katalysator; der hintere Katalysator des 12. Fe-Versuches war zwischendurch mit Wasserstoff behandelt worden und hat dabei wahrscheinlich Oberfläche verloren.

Der auf die Oberflächeneinheit bezogene Frequenzfaktor k_o/s enthält nach Gleichung (21) noch Y^2 , wobei Y die Gesamtkonzentration aller aktiven Zentren bedeutet, unabhängig davon, ob diese besetzt oder frei sind. Daher ist als Maß für die pro Oberflächeneinheit vorhandenen aktiven Zentren nicht k_o/s , sondern $\sqrt{k_o/s}$ anzusehen. Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich, ist $\sqrt{k_o/s}$ bei den reinen Eisenkatalysatoren etwa doppelt so groß wie bei den Kontakten, die 3 % Al_2O_3 enthalten.

Aus den Untersuchungen von Emmett und Brunauer⁴⁵⁾, von Scholten, Zwietering, Konvalinka und de Boer⁹⁾ sowie von Peters, Schäfer und Krabetz¹⁸⁾ ist andererseits bekannt, daß bei einfach promotierten Katalysatoren, die zwischen 0,85 und 10,2 % Al_2O_3 enthalten, 30 bis 60 % der Gesamtoberfläche aus Al_2O_3 besteht.

Die Konzentration der aktiven Zentren, bezogen auf die reine Eisenoberfläche, ist danach bei beiden Katalysatoren gleich. Es bestätigt sich also auch hier^{15,18)}, daß der Zusatz von Aluminiumoxid lediglich eine Vergrößerung der zugänglichen Eisenoberfläche des Katalysators bewirkt bzw. die Sinterung des Eisens während der Reduktion erschwert.

D. Ergebnisse und Diskussion der Vergiftungsversuche

Bei der folgenden Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse der durchgeführten Vergiftungsversuche werden in einem ersten Abschnitt die Verteilung des Schwefels auf dem Katalysator und die Aussagemöglichkeiten über den energetischen Zustand der Katalysatoroberfläche bzw. der darauf vorhandenen aktiven Zentren in den Vordergrund gestellt. In einem zweiten Abschnitt wird die Reaktion der Schwefelverbindungen mit der Eisenoberfläche unter besonderer Berücksichtigung der bei den einzelnen Versuchen erhaltenen unterschiedlichen Schwefelbedeckungsgrade ausführlich besprochen. Abschließend soll dann der bei den Vergiftungsversuchen beobachtete Einfluß des Schwefels auf die Sinterungsgeschwindigkeit der Katalysatoren behandelt werden.

1. Verteilung des Schwefels auf dem Katalysator

Wenn durch Vergiftungsversuche mit Schwefelverbindungen die energetischen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche näher untersucht werden sollen, dann ist es erforderlich, daß das Gift im partiell vergifteten Zustand homogen über die gesamte Oberfläche verteilt ist. Die Gründe hierfür wurden bereits in der Einleitung besprochen, und es wurde dort auch schon darauf hingewiesen, daß als Mindestvoraussetzung für das Vorhandensein einer homogenen Vergiftung die Abwesenheit eines Konzentrationsgradienten des Schwefels längs der Katalysatorschicht angesehen werden muß.

Bei den früheren Arbeiten über die Schwefelvergiftung von Eisenkatalysatoren für die NH_3 -Synthese, die in der Tab. 1 zusammengestellt sind, ist nicht nachgeprüft worden, ob der Schwefel wirklich gleichmäßig über den ganzen Kontakt verteilt war. Es wurden daher in dieser Arbeit zunächst solche Versuchsbedingungen angewendet, die denen bei den früher durchgeführten Untersuchungen vergleichbar sind, um die dort offen gebliebene wichtige Frage der Schwefelverteilung beantworten zu können. Außerdem wurden aber auch andere experimentelle Bedingungen gewählt, bei denen eine homogene Vergiftung eventuell erreicht werden könnte.

a) Stoßweise Vergiftung mit H_2S und Möglichkeiten zur
Reaktivierung vollständig vergifteter Katalysatoren

Zuerst wurden die Vergiftungsversuche von Brill und Tauster¹⁵⁾, insbesondere an Katalysatoren mit 3 % Al_2O_3 , experimentell reproduziert¹⁹⁾.

Die Vergiftung erfolgte bei diesen Versuchen, wie im experimentellen Teil beschrieben, bei $400^\circ C$ stoßweise mit kleinen Mengen reinen Schwefelwasserstoffs. Das zugefügte Gift wurde vollständig vom Katalysator aufgenommen, solange dieser noch für die NH_3 -Synthese aktiv war. Es wurde dort^{15, 19)} weiterhin beobachtet, daß trotz der offensichtlich bei $400^\circ C$ schnell verlaufenden Chemisorption des H_2S , die durch die Vergiftung verursachte Abnahme der NH_3 -Ausbeute sehr langsam erfolgte. Bei den mit 3 % Al_2O_3 dotierten Katalysatoren dauerte es bei $400^\circ C$ etwa 7 bis 8 Tage⁴³⁾, bis das zugefügte Gift seine größte Wirksamkeit erreichte. Von Brill und Tauster¹⁵⁾ wurde dieser Befund durch eine langsam verlaufende Oberflächendiffusion des zunächst am Katalysatoreingang vorwiegend an katalytisch inaktiver Oberfläche chemisorbierten Giftes zu den aktiven Zentren erklärt. Es wird dabei angenommen, daß durch diese Oberflächenwanderung eine homogene Verteilung des Schwefels über die gesamte Katalysatoroberfläche erreicht wird, die dann vorliegt, wenn nach einer Giftzugabe im partiell vergifteten Zustand keine Änderung der Ammoniakausbeute mehr beobachtet wird.

Um die Richtigkeit dieser Annahme nachzuprüfen, wurde ein Fe-Al-Katalysator (4. Fe-Al-Versuch) nach der Methode von Brill und Tauster¹⁵⁾ mit so viel H_2S stoßweise vergiftet, daß eine Woche nach der Giftzugabe noch etwa 40 % der ursprünglichen Aktivität vorhanden waren. Nachdem sich die Ammoniakausbeute innerhalb einer weiteren Woche nicht mehr geändert hatte, wurde die Schwefelkonzentration der einzelnen Katalysatorschichten längs der Strömungsrichtung des Synthesegases bestimmt. Da die Schichthöhe des Katalysators in den bei diesem Versuch verwendeten breiten Gefäßen (Abb. 2, A) nur 3 mm beträgt, ist eine Trennung in drei etwa gleich dicke Schichten nur angenähert möglich.

Tabelle 7

Schwefelgehalt von vergifteten Katalysatoren, bei denen die BET-Oberfläche nicht bestimmt wurde

Versuchs- Nr.	Schwefelgehalt der Katalysatorschichten in der Strömungsrichtung des Synthesegases in Gewichtsprozent		
	vorn	mitte	hinten
4. Fe-Al	0,42 %	0,36 %	0,24 %
11. Fe	0,012 %	0,003 %	nicht nachweisbar
10. Fe	0,017 %	0,002 %	nicht nachweisbar

Trotzdem zeigte sich, wie aus Tab. 7 ersichtlich, daß die vordere Schicht, auf die das H_2S zuerst auftraf, fast doppelt so viel Schwefel enthält wie die hintere. Da dieser Unterschied in der Schwefelkonzentration weit außerhalb der Fehlergrenze liegt, kann das Gift hier nicht gleichmäßig über die ganze Katalysatoroberfläche verteilt sein.

Die beobachtete langsame Abnahme der Aktivität des Katalysators nach der stoßweisen Giftzuführung ist daher wahrscheinlich anders zu deuten als durch eine Oberflächendiffusion, die zu einer homogenen Verteilung des Giftes über die gesamte Katalysatoroberfläche führt. Eine andere Erklärung für diese Erscheinung ergibt sich aus der Lage des Gleichgewichtes für die Reaktion $Fe + H_2S \rightleftharpoons FeS + H_2$, das später (Abschnitt D, 1 c) noch ausführlich besprochen wird. Danach ist zu erwarten, daß wegen des hohen H_2S -Partialdrucks während der stoßweisen Giftzugabe am Katalysatoreingang FeS gebildet wird, welches dann bei der anschließenden Behandlung des vergifteten Kontaktes mit reinem Synthesegas bei $400^\circ C$ wieder reduziert wird. Dieser Vorgang ist dann beendet, wenn der gesamte Schwefel in Form von H_2S durch die Gasphase zur aktiven Oberfläche gelangt ist.

Daß diese Überlegungen richtig sind, ergibt sich auch aus Vergiftungsversuchen von Brill⁴⁴⁾ sowie von Bulotnikova, Apelbaum und Temkin¹⁴⁾, bei denen Eisenkatalysatoren mit

einer großen Menge H_2S vergiftet wurden. Von Brill⁴⁴⁾ konnte dabei die Bildung von FeS röntgenographisch nachgewiesen werden. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß das gebildete Sulfid, wie nach der Lage des Gleichgewichtes zu erwarten ist, bei 400°C mit einem reinen Gemisch von N_2 und H_2 im Verhältnis 1:3 langsam wieder reduziert wird. Um einen Anhaltspunkt über die Beweglichkeit des an der aktiven Oberfläche chemisorbierten Schwefels zu erhalten, wurde der folgende Versuch (9. Fe-Al-Versuch) durchgeführt. Es wurden $0,5 \text{ cm}^3$ eines vollständig vergifteten Katalysators ($\text{Fe} + 3\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) der Korngröße 0,15 bis 0,25 mm mit $0,5 \text{ cm}^3$ eines unvergifteten Katalysators gleicher Zusammensetzung, aber anderer Korngröße (0,6 bis 0,75 mm), gemischt und dann 8 Tage lang im Synthesegasstrom auf 400°C erhitzt. Die NH_3 -Ausbeute wurde vor und nach dieser Behandlung bei 330°C bei einer Strömungsgeschwindigkeit (v) von 7,2 l/h bestimmt. Zum Vergleich wurde parallel zu diesem Versuch mit $0,5 \text{ cm}^3$ des unvergifteten Katalysators in der gleichen Weise verfahren.

Nach der Behandlung wurde das Katalysatorgemisch durch Aus sieben der größeren, unvergifteten Körner getrennt und die beiden Anteile gesondert auf ihre Aktivität und ihren Schwefelgehalt geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tab. 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

Nr.	Katalysator	% NH_3 bei 330°C	% S
1	0,5 ml (unvergiftet) + 0,5 ml (vergiftet)	0,238	
2	0,5 ml (unvergifteter Vergleichs- katalysator	0,250	
3	Nr. 1 nach 8 Tagen bei 400°C	0,247	
4	Nr. 2 nach 8 Tagen bei 400°C	0,265	
5	unvergifteter Anteil von Nr. 3 (0,3 ml)	0,177	0,016
6	vergifteter Anteil von Nr. 3 (0,5 ml)	0,035	0,122

Die Aktivität des Katalysatorgemisches hat sich in 8 Tagen bei 400°C praktisch nicht geändert. Es ist innerhalb der Fehlergrenze genau so aktiv wie die unvergiftete Komponente allein. Nach der Trennung hatte der unvergiftete Anteil, von dem beim Aussieben 0,2 ml verloren gingen, noch nahezu die ursprüngliche Aktivität, und er enthielt nur etwas mehr als $1/10$ der Schwefelmenge, die im vergifteten Anteil bestimmt wurde.

Dieser Versuch zeigt, daß der an der aktiven Oberfläche chemisorbierte Schwefel bei 400°C nur wenig beweglich ist. Es wurde daher in einem weiteren Experiment versucht, einen vollständig vergifteten Al_2O_3 -haltigen Kontakt durch die Reduktion bei höheren Temperaturen wieder für die NH_3 -Synthese zu aktivieren. Der Katalysator (6. Fe-Al-Versuch) war bei Zimmertemperatur mit einem großen Überschuß an H_2S vergiftet worden. Danach wurde mit reinem N_2/H_2 -Gemisch reduziert, und zwar 6 Stunden bei 350°C , 10 Tage bei 500°C , 8 Tage bei 550°C und 12 Tage bei 620°C . Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 8 bis 10 l/h. Die H_2S -Abgabe nahm dabei bei allen Reduktionstemperaturen ab. Durch eine Erhöhung der Temperatur wurde die Schwefelabgabe wieder beschleunigt.

Eine Bildung von NH_3 mit meßbarer Geschwindigkeit konnte bei 400°C auch dann noch nicht nachgewiesen werden, als der Katalysator bei 620°C kein H_2S mehr abgab.

Es war also bei Temperaturen bis zu 620°C nicht möglich, durch die Reduktion eines vollständig vergifteten Kontaktes mit reinem Synthesegas einen partiell vergifteten Katalysator zu erhalten, der eine für die kinetischen Messungen erforderliche Aktivität hatte. Die Anwendung noch höherer Temperaturen erscheint wenig sinnvoll, da schon bei der Behandlung des Katalysators mit Synthesegas bei 620°C eine starke Sinterung beobachtet wurde. Die BET-Oberfläche betrug hinterher $8,28\text{ m}^2/\text{g}$. Das ist nur noch ein Drittel des Wertes, der bei Katalysatoren mit 3 % Al_2O_3 unter den üblichen Synthesebedingungen gefunden wird. Der gesinterte Katalysator enthält noch 0,155 % Schwefel. Da bei den mit

3 % Al_2O_3 promotierten Katalysatoren (vgl. Abschnitt C, 8) etwa die Hälfte der gemessenen BET-Oberfläche aus Eisen besteht, entspricht das, unter der Voraussetzung, daß sich dieses Verhältnis beim Sintern des Kontaktes nicht ändert, einer Konzentration von 0,38 mg S pro m^2 reiner Eisenoberfläche. Bei einem Platzbedarf von $14 \text{ \AA}^2$ pro S-Atom würde diese Menge gerade zu einer monomolekularen Bedeckung der Eisenoberfläche ausreichen. (Der Flächenbedarf des chemisorbierten Schwefels und die Anordnung des Giftes auf dem Katalysator werden später noch in einem anderen Zusammenhang (Abschnitt D, 2 c) ausführlich diskutiert.)

Daraus und aus dem Befund von Brill und Tauster¹⁵⁾, daß von einem partiell vergifteten Katalysator bei 400°C bei der Behandlung mit reinem Synthesegas kein H_2S abgegeben wird, kann geschlossen werden, daß kleine Schwefelmengen, wahrscheinlich auf der Oberfläche fester gebunden werden als der Schwefel im FeS . In dieser stabilen Bindungsform liegt der gesamte Schwefel dann vor, wenn nach der stoßweisen Vergiftung mit H_2S das Gift seine größte Wirksamkeit erreicht hat. Die Verteilung des Schwefels auf dem vergifteten Katalysator sowie die Rolle des Al_2O_3 bei der Chemisorption von H_2S an den mit Aluminiumoxid verstärkten Kontakten wird später noch ausführlich diskutiert.

b) Vergiftung mit H_2S bei tiefen Temperaturen

Die bisher beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß bei hohen Temperaturen unter den verwendeten Bedingungen eine homogene partielle Vergiftung des Katalysators nicht zu erreichen ist, da hier die Chemisorption des H_2S sehr schnell erfolgt und der chemisorbierte Schwefel wenig beweglich ist. Es wurde daher versucht, eine gleichmäßige Verteilung des H_2S auf dem Kontakt durch die Vergiftung bei tiefen Temperaturen zu erreichen. Es besteht hier die Möglichkeit, daß die Chemisorptionsgeschwindigkeit klein ist und daher nur ein kleiner Teil des zugefügten Giftes mit den aktiven Stellen auf der Kontaktoberfläche reagiert.

Eine Dosis von 0,126 ml H_2S wurde jedoch von einem Katalysator aus reinem Eisen (10. Fe-Versuch) auch bei Zimmertemperatur vollständig adsorbiert. Bei der anschließenden Behandlung des so vergifteten Katalysators bei $400^\circ C$ mit reinem Synthesegas wurde, wie bei den Versuchen von Brill und Tauster¹⁵⁾, eine langsame Abnahme der Aktivität beobachtet (vgl. Abb. 9). Als 11 Tage nach der Gift-

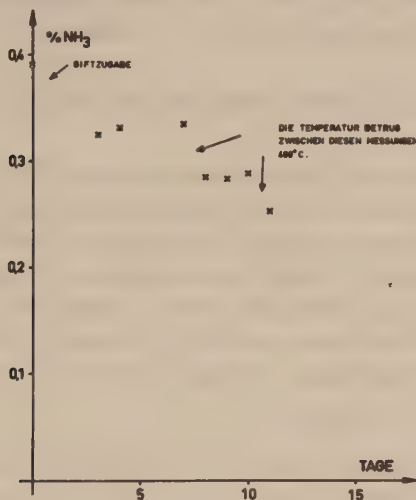


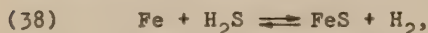
Abb. 9 Abnahme der Aktivität eines reinen Eisenkatalysators nach der Zugabe von 0,126 ml H_2S
Temperatur: $350^\circ C$
Strömungsgeschwindigkeit: 4,8 l/h

zugabe der Katalysator etwa 30 % seiner Aktivität verloren hatte, ergab die Schwefelanalyse der einzelnen Schichten der Katalysatorschüttung (Tab. 7, S. 59), daß der Schwefel fast ausschließlich im vorderen Drittel des Katalysators festgehalten wurde. Ein anderer Katalysator (4. Fe-Versuch) wurde bei $-130^\circ C$ mit Synthesegas, das 0,1 Vol. % H_2S enthielt, vergiftet. Hier wurde dann, als das erste H_2S durch den Kontakt hindurchgetreten war, die Giftzufuhr abgestellt und das noch im Gasraum vorhandene Gift mit reinem Synthesegas herausgespült. Der anschließend auf $400^\circ C$ erhitze Katalysator war bei dieser Temperatur für die Ammo-

niakssynthese völlig inaktiv. Selbst bei dieser tiefen Temperatur erfolgt also die Chemisorption des H_2S so schnell, daß das zugefügte H_2S bis zur vollständigen Vergiftung quantitativ vom Katalysator festgehalten wird. Die Schwefelkonzentration ist bei diesem vergifteten Kontakt (vgl. Tab. 10) im vorderen Teil fast doppelt so groß wie im hinteren, das heißt, also auch dann, wenn der Katalysator vollkommen unwirksam ist, wird noch eine ungleichmäßige Verteilung des Giftes im Katalysator beobachtet.

c) Vergiftung mit H_2S unter Anwendung kleiner H_2S -Partialdrucke

Eine homogene Verteilung des H_2S auf dem Katalysator könnte eventuell auch dann erreicht werden, wenn bei der Vergiftung das H_2S in sehr kleiner Konzentration dem Synthesegas beigemischt wird, da dann eine geringere Chemisorptionsgeschwindigkeit zu erwarten ist. Insbesondere ist dann, wenn der gewählte Partialdruck des H_2S kleiner ist als der Gleichgewichtspartialdruck, für die Reaktion



die Bildung einer festen Phase FeS nicht mehr möglich, und das H_2S kann jetzt nur noch mit energetisch besonders bevorzugten Fe-Atomen reagieren. Solche Versuchsbedingungen wurden schon von Krabetz und Peters¹⁵⁾ verwendet. Da aber von diesen Autoren nichts darüber gesagt wird, ob unter ihren Bedingungen das H_2S vollständig vom Katalysator chemisorbiert wurde, und wie die Verteilung des Giftes im partiell vergifteten Kontakt war, wurde die Vergiftung unter ähnlichen Bedingungen mit einer kleineren H_2S -Konzentration nochmals gründlich untersucht.

Die Lage des Gleichgewichts für die Reaktion (38) wurde in dem für diese Vergiftungsversuche interessanten Temperaturbereich von 300 bis 500° C bisher noch nicht untersucht. Experimentell bestimmte Gleichgewichtskonstanten $K_{p(\text{FeS})} = P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$ liegen nur für Temperaturen oberhalb 700° C vor, und hier weichen die in den einzelnen Untersuchun-

gen^{46,47,48)} erhaltenen Ergebnisse außerdem beträchtlich voneinander ab. In der Abb. 10 sind diese Werte und die von

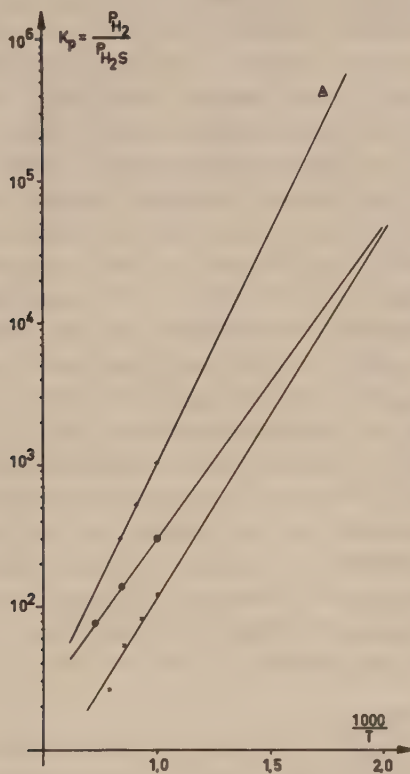


Abb. 10 Temperaturabhängigkeit der experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{H}_2$ von Britzke und Kapustinski⁴⁷⁾ (*) und von Jellinek und Zakrowski⁴⁸⁾ (⊙) sowie der von Bayindir⁴⁶⁾ (+) berechneten Werte. Als (Δ) ist das bei der Reduktion eines stark vergifteten Katalysators bei 303° C gemessene Verhältnis $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$ eingezeichnet.

Bayindir⁴⁶⁾ aus thermodynamischen Daten berechneten Gleichgewichtskonstanten gegen $1000/T$ aufgetragen. Gleichzeitig erfolgte eine Extrapolation auf niedrigere Temperaturen.

Wie aus der Abb. 10 ersichtlich ist, können also die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion (38) nur mit einer sehr großen Unsicherheit angegeben werden. Es wurde daher zur Vergiftung der Katalysatoren eine Methode angewandt, die von dieser Unsicherheit unabhängig ist und außerdem experimentell einfach verwirklicht werden kann. Dabei wurde, wie bereits im experimentellen Teil (Abschnitt B, 6 a) beschrieben, ein FeS -haltiger Katalysator bei 303°C mit Synthesegas reduziert. In dem hierbei erhaltenen Reaktionsgemisch ist das Verhältnis $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$, das auch in der Abb. 10 eingezeichnet ist, sicher nicht kleiner als das entsprechende Gleichgewichtsverhältnis bei 303°C . Mit diesem Synthesegas/ H_2S -Gemisch wurden dann die Katalysatoren bei höheren Temperaturen (400 bzw. 500°C) vergiftet. Hier sind, da die Reaktion (38) exotherm ist, die Gleichgewichtskonstanten kleiner und somit die Gleichgewichtspartialdrucke des H_2S größer als bei 303°C . Bei den so durchgeführten Vergiftungsversuchen ist daher, unabhängig davon, ob die Reaktionsgeschwindigkeit von (38) groß genug ist, um die Einstellung des Gleichgewichts zu gewährleisten, und auch unabhängig von der exakten Lage des Gleichgewichts der Reaktion (38), sichergestellt, daß die H_2S -Konzentration im Vergiftungsgemisch kleiner ist als der H_2S -Gleichgewichtspartialdruck bei der Vergiftungstemperatur.

Es wurden zwei Fe-Al-Katalysatoren und ein Katalysator aus reinem Eisen auf diese Weise vergiftet. Die experimentellen Bedingungen bei der Vergiftung sind in der Tab. 9 zusammengestellt.

An allen untersuchten Kontakten wurde das zugefügte H_2S bis zu sehr hohen Vergiftungsgraden vollständig chemisorbiert. Bei dem 11. Fe-Al-Versuch traten erst dann Spuren von H_2S durch den Kontakt hindurch, als dieser nur noch 15 % seiner Anfangsaktivität hatte. Im vergifteten Zustand wurde außerdem (vgl. Tab. 10) bei allen Katalysatoren eine ungleichmäßige Verteilung des Giftes im Katalysatorbett in der Richtung des durchströmenden Synthesegases festgestellt. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, daß auch mit der von Krabetz und Fe-

Tabelle 9

Experimentelle Bedingungen bei der Vergiftung
mit 1,6 ppm H₂S und mit Thiophen

Versuchs- Nr.	Katalysator- zusammen- setzung	Kataly- sator- menge	Art der Vergiftung	Vergif- tungs- grad ^{*)}
10. Fe-Al	Fe + 3 % Al ₂ O ₃	1 cm ³	1,6 ppm H ₂ S bei 500° C	53 %
11. Fe-Al	Fe + 3 % Al ₂ O ₃	0,5 cm ³	1,6 ppm H ₂ S bei 400° C	30 %
11. Fe-Al	Fe + 3 % Al ₂ O ₃	0,5 cm ³	1,6 ppm H ₂ S bei 400° C	85 %
16. Fe	Fe	1 cm ³	1,6 ppm H ₂ S bei 400° C	100 %
2. Fe	Fe	1 cm ³	Thiophen bei -78° C	65 %
7. Fe-Al	Fe + 3 % Al ₂ O ₃	1 cm ³	Thiophen bei +23° C	89 %
13. Fe	Fe	5 cm ³	Thiophen bei +23° C	97 %
15. Fe	Fe	5 cm ³	Thiophen bei -78° C	95 %

+) Da nicht bei allen hier aufgeführten Versuchen im vergifteten Zustand kinetische Messungen durchgeführt werden konnten (wegen zu kleiner NH₃- Ausbeuten) und da außerdem in einem Fall bei einem sehr stark mit Thiophen vergifteten Katalysator (15. Fe-Versuch, vgl. Abschnitt D, 1 d) die Geschwindigkeitskonstanten praktisch keine Temperaturabhängigkeit zeigten, wird als Vergiftungsgrad willkürlich die Abnahme der NH₃-Ausbeute bei 325° C und der kleinsten Verweilzeit, bezogen auf den entsprechenden Wert im unvergifteten Zustand, definiert.

Tabelle 10

Ergebnisse der durchgeführten Vergiftungsversuche

Versuchs- Nr. a)	BET-Ober- fläche b) [$\frac{m^2}{g}$]	Art der Vergiftung	Vergiftungs- grad [%] bei 325° C c)	Behandlung bei hoher Temperatur	Schwefelkonzentration längs der Katalysatorschicht [$\frac{mg}{S/m^2}$] d)		
					vorn	mitte	hinten
2. Fe, v	0,64	Thiophen bei -78° C	65	7 Tage bei 400° C	0,02	0,05	0,08
4. Fe, v	0,60	0,1 % H ₂ S bei -130° C	100	2 Stunden bei 400° C	0,45		0,25
13. Fe, u	1,28		0				
13. Fe, v	0,93	Thiophen bei +23° C	97	1 Tag bei 400° C	0,16		0,16
15. Fe, u	1,19		0				
15. Fe, v	0,96	Thiophen bei -78° C	95	1 Tag bei 400° C	0,11	0,17	0,18
16. Fe, u	1,12		0				
16. Fe, v	0,51	1,6 ppm H ₂ S bei 400° C	100	1 Tag bei 400° C	0,47	0,39	0,39
18. Fe, u	1,24		0				
18. Fe, v	0,71	1,6 ppm H ₂ S bei +25° C unter Umschütteln des Katalysators	42	3 Tage bei 400° C		0,075	
6. Fe-Al, v	8,26	H ₂ S-Überschuß bei 23° C	100	6 Wochen bei max. 620° C		0,38	
7. Fe-Al, u	23,80		0				
7. Fe-Al, v	23,06	Thiophen bei 23° C	89	2 Tage bei 400° C	0,13	0,13	0,13
10. Fe-Al, u	22,05		0				
10. Fe-Al, v	15,28	1,6 ppm H ₂ S bei 500° C	53	5 Tage bei 500° C	0,52	0,51	0,05
11. Fe-Al, u	27,40		0				
11. Fe-Al, v	19,72	1,6 ppm H ₂ S bei 400° C	85	10 Tage bei 400° C	0,58	0,58	0,49

a) v bedeutet vergifteter Katalysator und u unvergifteter Vergleichskatalysator.

b) Die BET-Oberflächen wurden nach Beendigung der Versuche gemessen.

c) vgl. Fußnote auf S. 67

d) bezogen auf die Eisenoberfläche. Bei den Al₂O₃-haltigen Kontakten wurde angenommen, daß die Hälfte der BET-Oberfläche aus Eisen besteht.

ters¹⁶⁾ angewandten Vergiftungsmethode eine homogene partielle Vergiftung nicht erreicht wird. Der Schwefel wird auch dann, wenn die H_2S -Konzentration wesentlich niedriger ist als der Gleichgewichtspartialdruck des H_2S für die Reaktion (38) bei $400^\circ C$ und bei $500^\circ C$ an der aktiven Katalysatoroberfläche sofort irreversibel chemisorbiert⁺).

Bei den Fe-Al-Katalysatoren wurde auch die Aktivierungsenergie vor der Vergiftung und im partiell vergifteten Zustand bestimmt. Wie aus den Abbildungen 11 und 12 ersichtlich ist,

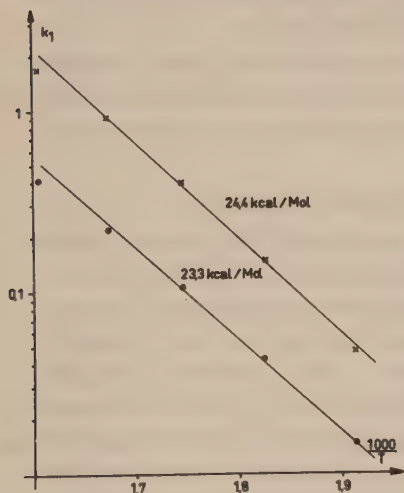


Abb. 11 Temperaturabhängigkeit von k_1 vor der Vergiftung (x) und nach einer 53 %igen Vergiftung (o) beim 10. Fe-Al-Versuch

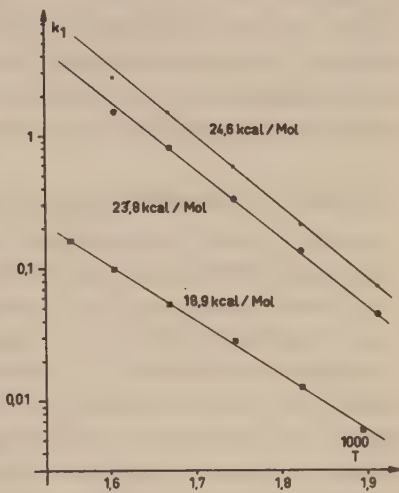


Abb. 12 Temperaturabhängigkeit von k_1 vor der Vergiftung (x), nach einer 30 %igen (o) und nach einer 85 %igen (□) Vergiftung beim 11. Fe-Al-Versuch

+) Noch günstiger wäre ein Arbeiten bei tieferen Temperaturen und einem H_2S -Partialdruck, der kleiner ist als der Gleichgewichtspartialdruck für die Reaktion (38). Bei $25^\circ C$ beträgt jedoch der H_2S -Gleichgewichtspartialdruck etwa 10^{-11} atm, und es wären daher bei dieser Temperatur und bei Verwendung einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/h 100 Jahre erforderlich, um die nach Brill und Tauster(15) zur vollständigen Vergiftung eines cm^3 eines reinen Eisenkontaktes benötigte H_2S -Menge ($0,1 cm^3$) auf den Katalysator zu bringen.

bleibt die Aktivierungsenergie unverändert, wenn der Katalysator 30 % (11. Fe-Al-Versuch) bzw. 53 % (10. Fe-Al-Versuch) seiner ursprünglichen Aktivität verloren hat. Dagegen wurde beim 11. Fe-Al-Versuch, als der Katalysator zu 85 % vergiftet war und schon die ersten Spuren H_2S durch den Kontakt hindurchtraten, eine kleinere Aktivierungsenergie gemessen (Abb. 12). Sie betrug nur noch 18,9 kcal/Mol. Es wird vermutet, daß der Abfall durch eine Porenmundvergiftung bedingt ist. Ein ähnlicher Effekt, jedoch in viel stärkerem Ausmaß, wurde bei einem sehr stark mit Thiophen vergifteten Katalysator (vgl. Abschnitt D, 1 d) beobachtet.

Die von Krabetz und Peters gefundene Erhöhung der Aktivierungsenergie im partiell vergifteten Zustand konnte also bei den hier beschriebenen Versuchen nicht bestätigt werden.

d) Vergiftungsversuche mit S_2N_2 und Thiophen

Da mit H_2S bei Anwendung der verschiedensten Vergiftungsbedingungen keine homogene Verteilung des Schwefels auf der Oberfläche eines partiell vergifteten Katalysators zu erreichen war, wurde versucht, dieses Ziel mit anderen schwefelhaltigen Verbindungen zu erreichen. Es besteht die Möglichkeit, daß andere Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel fester gebunden ist als im H_2S , langsamer am Katalysator chemisorbiert werden, wodurch eine gleichmäßige Belegung der Oberfläche erreicht werden könnte. Es wurden zur Vergiftung nur solche Verbindungen gewählt, die keine weiteren, den Katalysator vergiftenden Elemente enthielten. Da sie außerdem flüchtig sein sollten, kamen nur S_2N_2 und einige organische Schwefelverbindungen in Frage.

Das S_2N_2 verhält sich hinsichtlich seiner vergiftenden Wirkung auf den Eisenkatalysator dem H_2S sehr ähnlich. Nach der partiellen Vergiftung unter den im experimentellen Teil geschilderten Bedingungen war auch hier der Katalysator inhomogen mit Schwefel belegt (11. Fe-Versuch). Die in Richtung des gifthaltigen Synthesegasstromes in den einzelnen Katalysatorschichten gemessenen Schwefelkonzentrationen sind in Tab. 7

(S. 59) eingetragen.

Als organische Schwefelverbindung wurde Thiophen zur Vergiftung verwendet, da in der Literatur Hinweise dafür gefunden wurden, daß sich die Giftwirkung dieser Verbindung wesentlich von derjenigen des H_2S und der aliphatischen Schwefelverbindungen unterscheidet. Von Anderson et al.⁴⁹⁾ wurde bei der Einwirkung von Thiophen auf einen Eisenkatalysator bei Zimmertemperatur eine geringere Schwefelaufnahme durch den Kontakt beobachtet als bei der Vergiftung mit anderen Schwefelverbindungen. Außerdem wurden von Bourne, Holmes und Pitkethly⁵⁰⁾ bei der Vergiftung von Nickeltatalysatoren mit Thiophen Kontakte erhalten, die Diolefine selektiv zu Monoolefinen hydrieren, während bei der Einwirkung von Mercaptanen und Disulfiden die hydrierende Wirkung vollständig verloren ging.

Bei der Vergiftung mit Thiophen, die ausführlich im experimentellen Teil beschrieben wurde, war unmittelbar vor dem Reaktionsgefäß in die Synthesegasleitung eine Ampulle eingeschmolzen, die das Gift enthielt. Die Ampulle und das Reaktionsgefäß wurden während der Vergiftung auf der gleichen Temperatur gehalten. Nach dem Öffnen der Ampulle gelangte das Gift, das in großem Überschuß vorhanden war, mit dem Synthesegas zum Katalysator. Die Ampulle und das Katalysatorgefäß wurden so lange mit reinem Synthesegas gespült, bis im Ausgangsgas kein Thiophen mehr nachweisbar war. Dann wurde der Reaktionsraum abgeschlossen und der Katalysator auf $400^{\circ} C$ hochgeheizt.

Die Bedingungen, die bei der Vergiftung der einzelnen Katalysatoren mit Thiophen vorlagen, sind aus der Tab. 9 ersichtlich. Da während der Giftzugabe der Katalysator und die Ampulle auf der gleichen Temperatur gehalten wurden, wird durch die Änderung der Vergiftungstemperatur auch die Thiophenkonzentration im Synthesegas geändert. Der Sättigungsdampfdruck des Thiophens beträgt bei $-78^{\circ} C$ $1,5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg und bei $+23^{\circ} C$ 72 mm Hg.

Bedingt durch diese unterschiedlichen Thiophenpartialdrucke und die geringe Desorptionsgeschwindigkeit des Thiophens bei -78°C dauerte es bei dieser Temperatur sehr lange (bis zu 9 Wochen) bis nach der Giftzugabe kein Thiophen mehr vom Katalysator abgegeben wurde.

Die Ergebnisse der Schwefelanalysen der einzelnen Schichten der vergifteten Katalysatoren sind in der Tabelle 10 eingetragen. Diese Versuchsergebnisse zeigen, daß die bei Zimmertemperatur vergifteten Katalysatoren (7. Fe-Al- und 13. Fe-Versuch) keine analytisch nachweisbare Inhomogenität längs des Bettes aufweisen. Dagegen war nach der Vergiftung mit Thiophen bei -78°C die Schwefelkonzentration am Eingang des Katalysatorbettes kleiner als am Ausgang (2. und 15. Fe-Versuch).

Zur Klärung dieses überraschenden Ergebnisses wurden die während der Vergiftung bei $+23^{\circ}\text{C}$ und bei -78°C aus dem Katalysatorraum austretenden Stoffe, die mit flüssigem Stickstoff ausgefroren werden konnten, massenspektrometrisch untersucht. Die Analyse ergab, daß bei Zimmertemperatur neben Thiophen größere Mengen Butan vom Katalysator abgegeben werden. Bei -78°C dagegen verläuft die Zersetzung des Thiophens offensichtlich viel langsamer. Bei dieser Temperatur wurden nur Spuren von Butan gebildet. Gestützt wird dieses Ergebnis durch die Analyse der Gasprobe, die, wie im experimentellen Teil beschrieben, nach dem Vergiften und dem Hochheizen des Katalysators auf 400°C aus dem Katalysatorraum entnommen wurde. Hier konnte mit dem Massenspektrometer bei allen Vergiftungsversuchen mit Thiophen nur CH_4 als Spaltprodukt des chemisorbierten Giftes nachgewiesen werden. Die Menge des gebildeten Methans war jedoch bei einem Vergiftungsversuch bei -78°C (15. Fe-Versuch) viel größer als beim 13. Fe-Versuch, bei dem die Vergiftung bei Zimmertemperatur erfolgte, obwohl der Vergiftungsgrad und die Schwefelkonzentration im vergifteten Katalysator (vgl. Tab. 10) bei beiden Versuchen annähernd gleich waren.

Daraus kann geschlossen werden, daß bei Zimmertemperatur die Chemisorption des Thiophen größtenteils irreversibel unter Zersetzung und Butanbildung erfolgt, während bei -78°C dieses Gift zunächst hauptsächlich reversibel chemisorbiert wird. Eine Zersetzung unter Methanbildung und irreversibler Adsorption des Schwefels findet erst beim schnellen Hochheizen statt. Bei -78°C erfolgt aber die Desorption des Thiophens nur sehr langsam, und zwar am leichtesten im vorderen Teil der Katalysatorschüttung, da hier die Konzentration des Giftes in der Gasphase am kleinsten ist. Solange der Desorptionsvorgang nicht wirklich beendet ist - und es ist wahrscheinlich, daß er noch nicht beendet war, als bei dem 15. Fe-Versuch bei -78°C keine Thiophenabgabe mehr analytisch nachzuweisen war -, wird daher ein Konzentrationsgradient im Katalysator vorhanden sein.

Wenn man außerdem noch während des Hochheizens reines Synthesegas durch den vergifteten Katalysator leitet, wie das beim 2. Fe-Versuch, abweichend von der im experimentellen Teil beschriebenen Methode geschah, dann ist ein besonders großer Gradient zu erwarten. Hierbei kann das Thiophen, das beim Erhitzen in der vorderen Katalysatorzone desorbiert, teilweise an den dahinterliegenden Schichten des Kontaktes zersetzt werden und teilweise unzersetzt den Katalysator verlassen. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen ist der Konzentrationsgradient des Schwefels beim 2. Fe-Versuch wesentlich größer und die Gesamtschwefelkonzentration kleiner (Tab. 10) als beim 15. Fe-Versuch. Durch die Vergiftung mit Thiophen ist es also, wie die beschriebenen Versuche zeigen, möglich, eine zumindest makroskopisch homogene Verteilung des Schwefels auf dem Katalysator zu erreichen, wenn das Gift bei Zimmertemperatur zugefügt wird (7. Fe-Al-Versuch und 13. Fe-Versuch).

Bei den Versuchen 7. Fe-Al, 2. Fe und 15. Fe wurden im un vergifteten und im partiell vergifteten Zustand kinetische Messungen durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der aus den erhaltenen Meßwerten berechneten Geschwindigkeitskonstan-

ten zeigen die Arrheniusdiagramme in Abb. 13, 14 und 15.

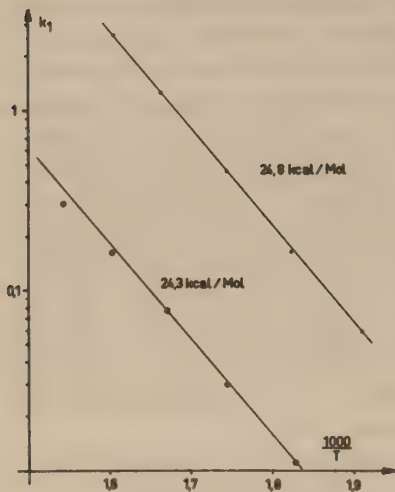


Abb. 13 Arrheniusdiagramm des unvergifteten (x) und des zu 89 % vergifteten (⊙) Katalysators des 7. Fe-Al-Versuches

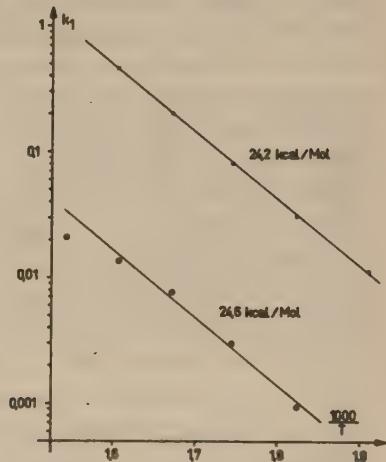


Abb. 14 Arrheniusdiagramm des unvergifteten (x) und des zu 65 % vergifteten (⊙) Katalysators des 2. Fe-Versuches

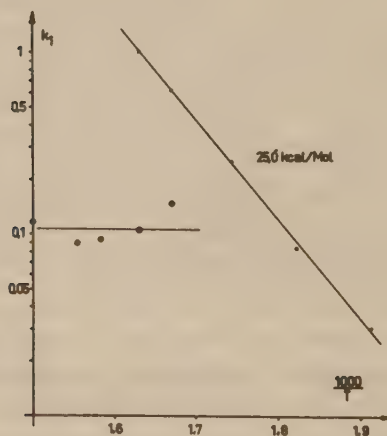


Abb. 15 Arrheniusdiagramm des unvergifteten (x) und des zu 95 % vergifteten (⊙) Katalysators des 15. Fe-Versuches

Daraus ergibt sich, daß bei den ersten beiden Versuchen (7. Fe-Al-Versuch und 2. Fe-Versuch) durch die partielle Vergiftung die Aktivierungsenergie nicht geändert wurde, lediglich die Punkte bei 375°C liegen etwas unterhalb der Arrheniusgeraden. Da außerdem beim 7. Fe-Al-Versuch kein Gradient in der Schwefelkonzentration im vergifteten Katalysator nachzuweisen war, kann das Ergebnis, daß hier bei einer 89 %igen Vergiftung keine Änderung der Aktivierungsenergie beobachtet wurde, als ein Hinweis auf die energetische Gleichheit der aktiven Zentren angesehen werden.

Anormal waren die Ergebnisse bei dem am stärksten vergifteten Katalysator (15. Fe-Versuch), bei dem wegen der kleinen NH_3 -Ausbeuten nach der Vergiftung kinetische Messungen nur oberhalb 325°C durchgeführt werden konnten. Hier sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten (vgl. Abb. 15) fast unabhängig von der Temperatur. Außerdem werden diese Meßwerte nicht mehr richtig von der Gleichung (22) beschrieben, denn die von der Maschine nach dieser Gleichung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten weisen eine Abhängigkeit von der Verweilzeit auf. Das deutet darauf hin, daß in diesem Fall die Kinetik durch Diffusionsvorgänge beeinflusst wird. Nach Wheeler⁵¹⁾ kann ein Abfall der Aktivierungsenergie auf 0 durch das Vorhandensein einer Porenmundvergiftung bedingt sein. Diese Art der Vergiftung tritt bevorzugt bei solchen Katalysatoren auf, die enge und lange Poren besitzen. Bei der Bestimmung der Porenverteilung in Eisenkatalysatoren¹⁸⁾ wurde gefunden, daß beim reinen Eisen nur relativ wenig kleine Poren mit einem Durchmesser von 100 bis 1 000 Å vorhanden sind, während die Kontakte mit 3 % Al_2O_3 sehr viele solcher Poren besitzen. Bei einer annähernd gleich starken Vergiftung sollte daher dann, wenn eine Porenmundvergiftung bei den Poren der obengenannten Größenordnung vorliegt, bei den aluminiumoxidhaltigen Katalysatoren ein stärkeres Absinken der Aktivierungsenergie auftreten als bei den reinen Eisenkontakten. Das wurde jedoch nicht beobachtet. Außerdem ist eine Porenmundvergiftung besonders dann zu erwarten, wenn unter den Vergiftungsbedingungen eine irreversible Chemisorp-

tion des Giftes stattfindet. Bei dem 15. Fe-Versuch waren die Bedingungen aber so gewählt, daß eine reversible Chemisorption des Thiophens möglich war. Es wird daher als wahrscheinlich angesehen, daß an diesem Katalysator nach einer 95 %igen Vergiftung Ammoniak nur noch in den ganz engen Poren gebildet wurde, in die das Thiophen wegen seiner Größe nicht gelangen konnte.

e) Die Schwefelvergiftung als Mittel zum Studium des Mechanismus der Ammoniaksynthese

Die durchgeführten Vergiftungsversuche mit H_2S haben gezeigt, daß dieses Gift unter allen angewandten Versuchsbedingungen sehr schnell chemisorbiert wird und daß ein vollständig vergifteter Kontakt durch die Behandlung mit reinem Synthesegas bei Temperaturen bis zu $620^\circ C$ nur eine sehr geringe Aktivität zurückgewinnt. Die danach beobachteten NH_3 -Ausbeuten waren um mindestens drei Größenordnungen kleiner als die für die Durchführung kinetischer Messungen erforderlichen.

Bei der Behandlung eines Katalysatorgemisches, bestehend aus unvergifteten und vollständig mit H_2S vergifteten Körnern unterschiedlicher Größe (9. Al-Versuch, vgl. D, 1 a) mit reinem Synthesegas bei $400^\circ C$ wurde nur eine geringe Beweglichkeit des Schwefels im Katalysator beobachtet. Außerdem war bei den bisher beschriebenen Vergiftungsversuchen mit H_2S und auch mit S_2N_2 im partiell vergifteten Zustand der Schwefelgehalt (Tab. 7 und 10) im vorderen Teil des Katalysatorbettes, wo das Gift zuerst auftraf, am größten, das heißt, der Katalysator wird hier schichtweise vergiftet. Bei den in dieser Weise partiell vergifteten Katalysatoren (10. und 11. Fe-Al-Versuch) wurde keine Änderung der Aktivierungsenergie gefunden. Das ist eine Bestätigung der Ergebnisse von Brill und Tauster¹⁵⁾, bei deren Versuchsbedingungen der partiell vergiftete Katalysator ebenfalls eine ungleichmäßige Verteilung des Schwefels aufwies (vgl. Teil D, 1 a). Eine Änderung der Aktivierungsenergie ist bei einer schichtweisen partiellen Vergiftung auch nicht zu erwarten, da die vollständige Blockierung der aktiven Stellen im vorderen

Teil des Katalysators gleichbedeutend ist mit einer Verringerung der Menge des Kontaktes. Bei einer solchen partiellen Vergiftung ist somit auch keinerlei Aussage über ein eventuell vorhandenes Energiespektrum der aktiven Stellen möglich.

Da es trotz einer weitgehenden Variation der Vergiftungstemperatur und der H_2S -Konzentration nicht gelang, Bedingungen zu finden, unter denen jedes Oberflächenelement die gleiche Chance für eine Wechselwirkung mit den H_2S -Molekülen hatte, wurde, um zumindest eine gleichmäßige Verteilung des H_2S auf die einzelnen Katalysatorkörner zu erreichen, ein reiner Eisenkontakt während der Vergiftung dauernd mechanisch umgeschüttelt.

Innerhalb von $4 \frac{1}{2}$ Stunden wurde diesem Katalysator (18. Fe-Versuch) bei Zimmertemperatur (vgl. experimenteller Teil) $0,10 \pm 0,01$ mg H_2S zugefügt, welches vollständig chemisorbiert wurde. Der Kontakt, der anschließend auf 400°C gebracht wurde, verlor bei dieser Temperatur laufend an Wirksamkeit. Dieser Aktivitätsabfall wird später noch in einem anderen Zusammenhang (vgl. Abschnitt D, 3) genauer erläutert. Drei Tage nach der Vergiftung, als die NH_3 -Ausbeute um 42 % abgenommen hatte, wurde die Aktivierungsenergie bestimmt. Sie war (Abb. 16) noch genau so groß wie vor der Vergiftung.

Wenn bei dieser Versuchsdurchführung die verschiedenen Adsorptionsplätze das H_2S entsprechend ihrer Aktivität chemisorbieren, dann deutet die unveränderte Aktivierungsenergie auf die energetische Gleichheit der aktiven Zentren für die NH_3 -Synthese hin. Die Ergebnisse der anderen Vergiftungsversuche und die geringe Beweglichkeit des Schwefels auf dem Katalysator, die in den Abschnitten D, 2 b und D, 2 c ausführlich diskutiert werden, sprechen dagegen eher dafür, daß hier der Schwefel rein statistisch auf der Oberfläche verteilt ist. Dabei wird noch von einem eventuell vorhandenen nicht nachweisbaren Schwefelgradienten in den Poren abgese-

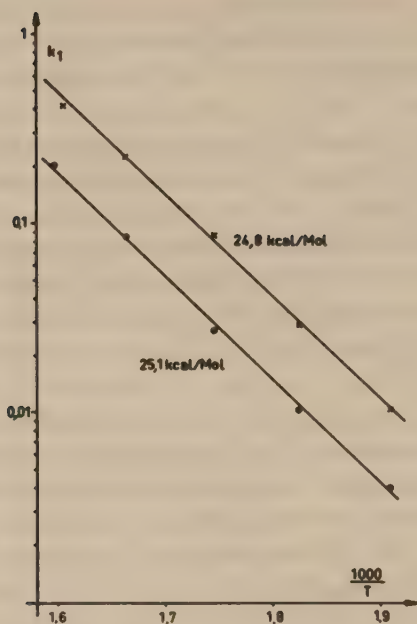


Abb. 16 Arrheniusdiagramm des unvergifteten (x) und des partiell vergifteten (O) Katalysators des 18. Fe-Versuches

hen. In diesem Fall kann kein Schluß über die Verteilung der aktiven Zentren gezogen werden.

In der gleichen Weise muß auch das Ergebnis der Vergiftungsversuche mit Thiophen gedeutet werden, bei denen bis zu einer 89 %igen Vergiftung (7. Fe-Al-Versuch) keine Änderung der Aktivierungsenergie beobachtet wurde. Hier machte die bei Zimmertemperatur erfolgte Chemisorption des Giftes eine weitgehend gleichmäßige Verteilung des Schwefels auf dem Katalysator (vgl. Tab. 10) möglich.

Eine Beeinflussung der aktiven Zentren durch die bei der Adsorption der Giftmoleküle auftretende Änderung der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche in der Weise, daß

sich die Aktivität der Zentren für die Ammoniaksynthese ändert, ist bei der Schwefelvergiftung unwahrscheinlich. Das ergibt sich vor allem daraus, daß bei dem mit Thiophen zu 89 % vergifteten Al_2O_3 -haltigen Katalysator des 7. Fe-Al-Versuches keine Änderung der Aktivierungsenergie beobachtet wurde. Wäre ein elektronischer Einfluß auf die Aktivität der Zentren vorhanden, dann müßte hier auch bei einer rein statistischen Verteilung des Schwefels auf der Oberfläche die Aktivierungsenergie⁵²⁾ beeinflußt werden. Die von Enikeev und Krylova⁵³⁾ gefundene Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit bei der Adsorption von H_2S an Ammoniakkatalysatoren hat also auch¹⁵⁾ bei diesem Versuch keine Auswirkung auf die Aktivierungsenergie für die NH_3 -Synthese. Die vergiftende Wirkung des Schwefels ist daher am besten durch eine einfache Blockierung der aktiven Eisenoberfläche zu erklären.

2. Die Reaktion von Schwefelverbindungen mit der Eisenoberfläche

a) Gleichgewichtsabschätzung für die Chemisorption von H_2S

Aus der Lage des Gleichgewichtes für die Bildung von FeS aus Eisen und H_2S , das in Abschnitt D, 1 c ausführlich besprochen wurde, ergibt sich, daß die feste Phase FeS auch bei 500°C noch bei relativ kleinen H_2S -Partialdrucken ($P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 10^3$ bis 10^4) thermodynamisch stabil ist. Bei niedrigen Temperaturen liegt das Gleichgewicht noch weiter auf der Seite des FeS. Daher ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden⁴⁴⁾ immer mit der Bildung von FeS zu rechnen, wenn man bei Vergiftungsversuchen von Eisenkatalysatoren mit H_2S nicht sehr kleine H_2S -Partialdrucke und entsprechend hohe Temperaturen verwendet.

Eine Reaktion zwischen H_2S und dem Eisenkontakt findet auch dann noch statt, wenn die H_2S -Konzentration viel kleiner ist als die dem Gleichgewichtsverhältnis $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$ für die Reaktion $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{H}_2$ entsprechende. Der Schwefel wird da-

bei, wie bereits im Abschnitt D, 1 c beschrieben wurde, bei 400°C und bei 500°C irreversibel am Katalysator festgehalten. In Analogie zu anderen bereits intensiv untersuchten Chemisorptionsvorgängen, wie beispielsweise die Chemisorption des Stickstoffs am Eisen, ist zu erwarten, daß hier das H_2S an den energetisch besonders ausgezeichneten Fe-Atomen an der Oberfläche chemisorbiert wird und daher der Schwefel an der Katalysatoroberfläche besonders fest gebunden ist.

An der Katalysatoroberfläche werden Fe-Atome vorliegen, deren Valenzen nach der einen Seite hin nicht abgesättigt sind. Bei der Reaktion dieser Oberflächenatome mit Schwefel ist daher ein Energiegewinn zu erwarten, der etwa um den Betrag der Bindungsenergie einer Fe-Fe-Bindung im Eisengitter größer ist als derjenige bei der FeS-Bildung.

Bei der Untersuchung der vergiftenden Wirkung des Sauerstoffs bzw. des Wassers auf Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese wurde bereits 1926 von Almquist^{54,55)} gefunden, daß auch diese Gifte bei 444°C schon dann den Kontakt schädigen, wenn ihre Konzentration wesentlich kleiner ist als der Gleichgewichtspartialdruck für die Reaktion



Durch einen Vergleich der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion (39), die nach Eastmann und Evans⁵⁶⁾ bei 444°C $K_1 = P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ ist, mit dem Verhältnis $K_2 = P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$, das den kleinsten verwendeten Wasserkonzentrationen (0,04 und 0,016 % H_2O) entspricht, die noch eine Vergiftung verursachten, gelangte Almquist zu dem Ergebnis, daß die im Katalysator vorhandenen aktiven Eisenatome, das heißt, die Oberflächenatome, um 11,5 bis 13,2 kcal/Mol energiereicher sind als die übrigen Atome im kompakten Eisen. Bei dieser Energieabschätzung wurde angenommen, daß die aktiven Fe-Atome mit H_2O bei 444°C die gleiche feste Oxidphase (Fe_3O_4) bilden wie das normale Eisen und daß die beobachtete unterschiedliche Reaktionsfähigkeit allein durch Unterschiede in der Reaktivität der Eisenatome bedingt ist. Da diese Annahme schon von Almquist als unsicher angesehen wurde und auch bisher ihre Gültigkeit

tigkeit nicht bestätigt werden konnte, sind die erhaltenen Energiewerte mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Das Verhältnis K_2/K_1 bzw. bei kleinen Giftkonzentrationen und konstantem H_2 -Partialdruck der Quotient aus dem H_2O -Gleichgewichtspartialdruck für die Reaktion (39) und dem H_2O Partialdruck, der gerade eine Vergiftung verursacht, kann aber wenigstens als ein annäherndes Maß für die im Vergleich zur kristallinen Eisenphase günstigere Lage des Gleichgewichts für die Reaktion an der Oberfläche angesehen werden⁺⁾. Von Almquist wurde hierfür ein Maximalwert von 960 erhalten. Größenordnungsmäßig zu dem gleichen Ergebnis ($K_2/K_1 = 1870$) gelangt man unter Verwendung der in einer neueren Untersuchung von Royen und Langhans¹²⁾ über die Vergiftung von Eisenkatalysatoren mit H_2O bei $450^\circ C$ erhaltenen Meßwerte.

Aus der letztgenannten Arbeit folgt weiter, daß schon dann eine vollständige Vergiftung des Katalysators beobachtet wird, wenn der H_2O -Partialdruck im Synthesegas weniger als $1/5$ ($K_2/K_1 = 5,5$) des Gleichgewichtspartialdruckes von (39) beträgt. Dagegen wurde bei den Vergiftungsversuchen mit H_2S der Katalysator bei 400 und $500^\circ C$ schon vollständig vergiftet, wenn die Giftkonzentration im Synthesegas $1,6$ ppm betrug; wahrscheinlich sind sogar noch kleinere H_2S -Konzentrationen für die vollständige Vergiftung ausreichend. Die Konzentration von $1,6$ ppm ist 24 bis 390 mal kleiner als der Gleichgewichtspartialdruck für die Bildungsreaktion von festem FeS aus Eisen und H_2S (Reaktion 38) bei $450^\circ C$.

(Die starke Streuung ist hier durch die Ungenauigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Abb. 10 bedingt.)

Bei der Einwirkung von H_2S auf den Eisenkatalysator ist danach die Oberflächenreaktion noch mehr gegenüber der Festkörperreaktion bevorzugt als bei der Vergiftung mit Wasser.

^{+) An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß bei der H_2O -Adsorption das Verhältnis P_{H_2}/P_{H_2O} nicht die Eigenschaften einer Gleichgewichtskonstanten hat. Für eine genaue Berechnung müßte hier die Oberflächenbedeckung der chemisorbierten Stoffe berücksichtigt werden.}

Unter der somit sicher zulässigen Annahme, daß sich bei der Schwefelvergiftung das zur partiellen Vergiftung gerade ausreichende Verhältnis P_{H_2}/P_{H_2S} von der Gleichgewichtskonstanten von (38) mindestens um den gleichen Faktor unterscheidet wie die entsprechenden Werte, die von Royen und Langhans¹²⁾ bei der partiellen Vergiftung mit Wasser gefunden wurden ($K_2/K_1 = 1870$), kann man andererseits eine minimale Gleichgewichtskonzentration für die Chemisorption des H_2S ausrechnen. Danach sollte bei $450^\circ C$ schon eine Chemisorption am Eisenkatalysator stattfinden, wenn die H_2S -Konzentration im Synthesegas (je nachdem, welcher Gleichgewichtswert aus der Abb. 10 zugrunde gelegt wird) 0,02 bis 0,3 ppm beträgt. Diese Werte sind 5 bis 80 mal kleiner als die kleinste bei den Vergiftungsversuchen verwendete H_2S -Konzentration (1,6 ppm).

Aus dieser Überlegung folgt weiter, daß dann, wenn sich bei $450^\circ C$ das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht des H_2S sehr schnell einstellt, bei dieser Temperatur 2 bis 35 Tage benötigt werden, um bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/h 0,2 mg S von der Katalysatoroberfläche zu entfernen bzw. gleichmäßig darauf zu verteilen. (0,2 mg S reichen, wie später noch erläutert wird, zur vollständigen Vergiftung eines m^2 Eisenoberfläche aus.)

Die hier abgeschätzten Zeiten sind wahrscheinlich zu klein, da nicht vorausgesetzt werden kann, daß sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht wirklich schnell genug einstellt. Außerdem wird bei der Vergiftung mit H_2S , wie weiter oben gezeigt wurde, der Katalysator schon dann vollständig vergiftet, wenn die Giftkonzentration wesentlich mehr von der Gleichgewichtskonzentration für die Sulfidbildung abweicht, als nach der bei der vollständigen Wasservergiftung beobachteten Abweichung des Verhältnisses P_{H_2}/P_{H_2O} von der Gleichgewichtskonstanten für (39) zu erwarten ist. Es werden daher auch aus diesem Grunde wahrscheinlich zur Erreichung einer partiellen Vergiftung noch viel kleinere H_2S -Konzentrationen angewendet werden müssen, wodurch die Vergiftungszeiten entsprechend länger werden. Hiermit ist zumindest qualitativ in Übereinstimmung, daß eine Entfernung des Schwefels von der

Katalysatoroberfläche, die zu einer Wiedergewinnung der katalytischen Aktivität führt, selbst bei 620° C in 12 Tagen (6. Fe-Al-Versuch) nicht erreicht wurde.

b) Abschätzung der Beweglichkeit des Schwefels auf dem Katalysator

Die Vergiftungsversuche mit H_2S , insbesondere der 9. Fe-Al-Versuch, bei dem ein Gemisch aus vergifteten und unvergifteten Katalysatorkörnern bei 400° C mit reinem Synthesegas behandelt worden war (vgl. Abschnitt D, 1 a), haben gezeigt, daß der Schwefel bei der genannten Temperatur nur wenig beweglich ist. Für den Transport des Schwefels im Katalysator kommen drei Möglichkeiten in Frage:

- 1) Diffusion durch das Innere der Eisenkristallite
- 2) Diffusion auf der Eisenoberfläche
- 3) Transport durch die Gasphase als H_2S .

Die Geschwindigkeiten, die bei den einzelnen Transportvorgängen zu erwarten sind, werden im folgenden nacheinander abgeschätzt. Die Abschätzung erfolgt unter der Annahme, daß am Anfang des Katalysatorbettes eine konstante Schwefelkonzentration c_0 aufrechterhalten wird und daß die Diffusion nur senkrecht zum Querschnitt der Katalysatorschicht erfolgt. In diesem Fall lautet die Lösung der Diffusionsdifferentialgleichung

$$(40) \quad c_{(d,t)} = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{d}{2\sqrt{Dt}} \right) \right],$$

wobei $c_{(d,t)}$ die Konzentration des diffundierenden Stoffes im Abstand d vom Katalysatoreingang zur Zeit t bedeutet und $\operatorname{erf} \left(\frac{d}{2\sqrt{Dt}} \right)$ das Gauss'sche Fehlerintegral ist.

Unter Verwendung der Gleichung (40) soll nun abgeschätzt werden, von welcher Größenordnung der Diffusionskoeffizient sein muß, wenn die langsame Abnahme der Aktivität nach der stoßweisen Vergiftung mit H_2S bei den Versuchen von Brill und Tauster¹⁵⁾ an einfach promotierten Katalysatoren durch eine Diffusion des Schwefels bedingt ist. Es müßte dann nach 8 Tagen⁴³⁾ die Giftkonzentration am Ende der etwa 3 mm dicken Katalysa-

torschicht annähernd gleich c_0 geworden sein, und das ist zu erwarten, wenn der Diffusionskoeffizient des Schwefels bei 400° C von der Größenordnung $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ist.

Aus dem von Seibel⁵⁷⁾ bestimmten Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten von Schwefel in α -Eisen:

$$(41) \quad D = 1,35 e^{-\frac{48400}{RT}} [\text{cm}^2/\text{s}]$$

ergibt sich dagegen für die Volumendiffusion bei 400° C der Wert $D_{400^\circ \text{ C}}^v = 3,4 \cdot 10^{-16}$. Eine Diffusion durch das Innere der Katalysatorkörner spielt daher für den Transport des Schwefels im Katalysator sicher keine Rolle.

Auf der Oberfläche wird der Schwefel bei 400° C sicher viel schneller diffundieren, und es soll daher hier abgeschätzt werden, ob die Beweglichkeit dort groß genug ist, um damit, das von Brill und Tauster¹⁵⁾ beobachtete langsame Abfallen der Katalysatoraktivität nach der stoßweisen Zugabe von H_2S deuten zu können. Für die Diffusion des Schwefels an den Korngrenzen und auch an der Oberfläche wurden allerdings bisher noch keine Diffusionskoeffizienten bestimmt. Nach den Beobachtungen von Seibel⁵⁷⁾ tritt im α -Eisen reine Volumendiffusion nur oberhalb 900° C auf. Bei tieferen Temperaturen diffundiert der Schwefel vorzugsweise an den Korngrenzen und auf der Oberfläche.

Es kann daher angenommen werden, daß der von Seibel⁵⁷⁾ bei 900° C für die Diffusion im Innern experimentell bestimmte Wert $D_{900^\circ \text{ C}}^v = \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ nicht kleiner ist als der Diffusionskoeffizient für die Oberflächendiffusion bei 400° C .

Wenn die bei dieser verhältnismäßig rohen Abschätzung erhaltenen Diffusionskoeffizienten größenordnungsmäßig richtig sind, dann kann die Abnahme der Ammoniakausbeute nach der stoßweisen Vergiftung mit H_2S , wie schon in Abschnitt D, 1 a aus anderen Gründen vermutet wurde, nicht durch eine Oberflächendiffusion des chemisorbierten Giftes zu den aktiven Zentren gedeutet werden. Eine gleichmäßige Verteilung des chemisorbierten Schwefels durch Reduktion zum H_2S und anschließen-

de Readsorption ist ebenfalls unwahrscheinlich, da dieser Vorgang nach der Abschätzung im vorhergehenden Abschnitt auch sehr langsam verläuft. Wenn dagegen die andere im Abschnitt D, 1 a gegebene Deutung für die Abnahme der Ammoniakausbeute richtig ist, dann wird am Katalysatoreingang zunächst die feste Phase FeS gebildet, und der Abfall der Aktivität wird durch die Reduktionsgeschwindigkeit dieses Sulfids bestimmt. In diesem Fall wäre, unter der Voraussetzung, daß bei 400°C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/h immer die den Gleichgewichtskonstanten der Abb. 10 entsprechende H_2S -Konzentration im Synthesegas bei der Reduktion erreicht würde, der stationäre Zustand nach der stoßweisen Vergiftung mit 0,7 ml H_2S schon in 0,5 bis 5 Stunden zu erreichen. Da diese Gleichgewichtskonzentration aber wahrscheinlich besonders gegen Ende der Reaktion nicht erreicht wird, ist zu erwarten, daß die Reduktion des FeS dann langsamer verläuft und daß dieser Vorgang den langsamen Abfall der Aktivität vor allem bei den promotierten Kontakten bewirkt.

Bei den reinen Eisenkatalysatoren hat dagegen sicher auch die durch die Gegenwart von Schwefel auf dem Katalysator bedingte Beschleunigung der Sinterung einen Einfluß auf die Abnahme der Aktivität. Hierüber wird noch ausführlich im Abschnitt D, 3 berichtet werden.

Da bei höheren H_2S -Partialdrucken am Katalysatoreingang Eisensulfid gebildet wird, interessiert auch die Frage, in welcher Weise die Diffusion im FeS erfolgt. Hierüber ist aus einer Arbeit über die Schwefelung von Eisen, die von Hauffe und Rahmel⁵⁹⁾ durchgeführt wurde, lediglich bekannt, daß in der FeS-Schicht bei 670°C praktisch nur eine Wanderung der Fe^{2+} -Ionen stattfindet. Letztere sind also im FeS viel beweglicher als die Schwefelionen. Über die Größe der Diffusionskoeffizienten wurden dagegen in der Literatur keine Anhaltspunkte gefunden.

c) Anordnung des Schwefels auf der Eisenoberfläche

In einem früheren Abschnitt (D, 2 a) wurden schon die Reaktionsmöglichkeiten des H_2S mit dem Eisenkatalysator besprochen. Danach wird bei der Anwendung von großen H_2S -Konzentrationen und nicht zu hohen Temperaturen eine feste Phase $\text{FeS}^{44)}$ gebildet. Es werden aber auch dann, wenn nach der Thermodynamik eine FeS -Phase nicht beständig ist, geringe Schwefelmengen sehr fest an der Katalysatoroberfläche chemisorbiert. Der auf diese Weise gebundene Schwefel kann den Katalysator vollständig unwirksam machen. Es soll daher hier der bei den Vergiftungsversuchen beobachtete Bedeckungsgrad des chemisorbierten Schwefels und dessen Anordnung auf der Oberfläche ausführlich diskutiert werden.

Da bei den Versuchen außer reinen Eisenkatalysatoren auch solche mit 3 % Al_2O_3 verwendet wurden, und bei den letztgenannten Kontakten (vgl. Abschnitt C, 8) etwa die Hälfte der Oberfläche aus Al_2O_3 besteht, interessiert zunächst die Frage, wieviel H_2S am Aluminiumoxid chemisorbiert wird. Die Chemisorption von H_2S an Al_2O_3 wurde dazu unter den gleichen experimentellen Bedingungen untersucht, die bei den Vergiftungsversuchen verwendet wurden.

Im trockenen Synthesegasstrom wurden 1 cm^3 (0,525 g) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BASF) mit einer BET-Oberfläche von $254 \text{ m}^2/\text{g}$ zunächst langsam erhitzt. Die Temperatur betrug dabei zuletzt 3 Tage lang 400°C . Bei der gleichen Temperatur wurden dann etwa 50 ml H_2S durch das Aluminiumoxid geleitet. Ein Teil des Giftes wurde von Al_2O_3 zurückgehalten. Bei der anschließenden Behandlung mit reinem Synthesegas bei 400°C wurde das H_2S jedoch größtenteils wieder abgegeben. Nach 8 Tagen enthielt das Al_2O_3 noch 0,33 mg Schwefel. Bei einem Platzbedarf des H_2S -Moleküls von $12 \text{ \AA}^2$ könnte damit kaum mehr als 1 % der Oberfläche bedeckt werden. Ähnliche Ergebnisse erhielten auch De Rosset, Finstrom und Adams⁶⁰⁾ bei einer Untersuchung der Chemisorption von H_2S an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter vergleichbaren Bedingungen.

Wenn das auf der Katalysatoroberfläche vorhandene Al_2O_3 die gleichen Eigenschaften besitzt wie das reine γ -Aluminiumoxid,

dann wird dort sicher das H_2S nicht stärker, sondern viel schwächer adsorbiert als an der Eisenoberfläche. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit angenommen werden, daß diese Voraussetzung wirklich erfüllt ist. Bei der Auflösung eines mit 10 % Al_2O_3 dotierten Eisenkatalysators in Essigsäure hat Brill⁶¹⁾ schon 1932 einen unlöslichen Rückstand erhalten, den er als $\gamma-Al_2O_3$ von sehr kleiner Teilchengröße röntgenographisch identifizierte. Dieses Ergebnis deutet auf die Richtigkeit der oben genannten Annahme hin. Andererseits sind aber die Kontakte mit 3 % Al_2O_3 , die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, in Essigsäure vollständig löslich⁶²⁾. Nach Peters, Schäfer und Krabetz¹⁸⁾ kann die Schichthöhe des Al_2O_3 auf der Oberfläche hier durchschnittlich nur etwa 10 Å betragen. Wegen dieser geringen Schichthöhe und der beobachteten Löslichkeit in Essigsäure ist es daher möglich, daß sich das Aluminiumoxid auf der Oberfläche dieser Katalysatoren anders verhält als reines $\gamma-Al_2O_3$.

Bezüglich der Schwefeladsorption ergaben sich jedoch bei einem Vergleich der Schwefelkonzentrationen von vergifteten Kontakten mit und ohne Al_2O_3 keine Anzeichen für eine bevorzugte H_2S -Chemisorption an dem Promotor. Da der Schwefelgehalt der einzelnen Katalysatoren, wie die Tabelle 10 zeigt, von den Vergiftungsbedingungen abhängig ist, können nur solche Kontakte verglichen werden, die ähnlich behandelt wurden. Bei einem Vergleich der vergifteten Katalysatoren des 10. und 11. Fe-Al-Versuches mit demjenigen des 16. Fe-Versuches kommt man, wenn bei den unvollständig vergifteten Kontakten nur die Konzentration am Katalysatoreingang berücksichtigt wird, zu dem Ergebnis, daß alle Katalysatoren pro m^2 Eisenoberfläche annähernd die gleiche Menge Schwefel enthalten. Zu einem ähnlichen Ergebnis führt auch ein Vergleich des Schwefelgehaltes der beiden mit Thiophen vergifteten Eisenkatalysatoren (13. und 15. Fe-Versuch) mit dem in gleicher Weise vergifteten Al_2O_3 -haltigen Katalysator des 7. Fe-Al-Versuches. Obwohl bei diesen Vergleichen mit einer relativ großen Fehlergrenze gerechnet werden muß, da vor allem das Verhältnis von gemessener BET-Oberfläche zur reinen Eisenoberfläche,

das gleich 0,5 gesetzt wurde (vgl. Abschnitt C, 8) nicht genau bekannt ist, wird trotzdem damit bestätigt, daß kaum Schwefel an dem auf der Oberfläche vorhandenen Al_2O_3 chemisorbiert wird. Das H_2S und auch das Thiophen werden also auch bei den mit Al_2O_3 promotierten Kontakten zumindest vorwiegend an der Eisenoberfläche chemisorbiert.

Wie aus der Tabelle 10 ersichtlich ist, sind die bei den einzelnen Versuchen pro m^2 Eisenoberfläche nach der vollständigen oder mindestens sehr starken Vergiftung bestimmten Schwefelmengen sehr unterschiedlich. Die größten Konzentrationen ($\sim 0,5 \text{ mg/m}^2$) wurden bei der Vergiftung mit kleinen H_2S -Partialdrucken bei 400 und 500°C erhalten. Da hier die Bildung einer festen Phase FeS thermodynamisch nicht möglich war, wird angenommen, daß vom Katalysator unter diesen Bedingungen maximal etwa $0,5 \text{ mg}$ Schwefel pro m^2 Eisenoberfläche chemisorbiert werden können.

Die maximal am Katalysator chemisorbierte Schwefelmenge ist jedoch nicht identisch mit der Menge Schwefel, die zur vollständigen Vergiftung des Kontaktes für die Ammoniaksynthese benötigt wird. Bei dem 4. Fe-Versuch wurde zum Beispiel (Tab. 10) am Ende der Katalysatorschicht, als der Katalysator bereits vollständig inaktiv war, eine Konzentration von nur $0,25 \text{ mg S/m}^2$ gefunden. Hier wurde wahrscheinlich wegen des schnellen Abbruchs des Versuches nach der Vergiftung im hinteren Teil der Katalysatorschüttung die maximale Bedekung nicht erreicht. Fast genau so groß war die vergiftende Wirkung des Schwefels beim 18. Fe-Versuch, bei dem der Katalysator während der Giftzugabe umgeschüttelt wurde. Das ergibt sich aus folgender Überlegung: Da der unvergiftete Katalysator insgesamt eine BET-Oberfläche von $2,36 \text{ m}^2$ hatte und der Frequenzfaktor durch die Vergiftung um 62 % kleiner geworden ist (nach Abb. 16), wird sich die aktive Eisenoberfläche um den gleichen Prozentsatz verringert haben und nur noch $0,90 \text{ m}^2$ betragen. Der vergiftete Katalysator hatte aber eine BET-Oberfläche von $1,34 \text{ m}^2$, und es wurden daher $0,44 \text{ m}^2$ Eisenoberfläche durch das zugegebene Gift ($0,1 \text{ mg H}_2\text{S}$) un-

wirksam gemacht. Das heißt, es reichen hier 0,23 mg Schwefel zur Vergiftung eines m^2 aktiver Eisenoberfläche aus. Dieses Ergebnis bedeutet gleichzeitig, daß hier 70 % der Gesamtminderung der Wirksamkeit durch Sinterung bedingt sind und nur 30 % durch die Belegung der Oberfläche mit Schwefel.

Noch kleinere Schwefelkonzentrationen (0,16 bis 0,18 mg S pro m^2) wurden nach der fast vollständigen Vergiftung der Kontakte mit Thiophen beobachtet. Hieraus kann geschlossen werden, daß schon etwa 0,2 mg Schwefel pro m^2 Eisenoberfläche zur vollständigen Vergiftung ausreichen. Das ist weniger als die Hälfte der maximal chemisorbierten Schwefelmenge.

Aus den experimentell bestimmten Schwefelkonzentrationen auf der Oberfläche der vergifteten Katalysatoren ergibt sich, daß der maximalen Bedeckung ($\sim 0,5 \text{ mg S/m}^2$) eine Besetzungsdichte der Eisenoberfläche von etwa $9 \cdot 10^{18}$ Giftmolekülen pro m^2 entspricht. Hieraus kann ein effektiver Platzbedarf des Schwefels von $11 \text{ \AA}^2$ ausgerechnet werden. Für die zur vollständigen Vergiftung mindestens erforderliche Belegung mit Schwefel (0,16 bis 0,18 mg S/ m^2) erhält man in gleicher Weise eine Besetzungsdichte von $3 \cdot 10^{18}$ Molekülen pro m^2 und einen effektiven Platzbedarf von etwa $33 \text{ \AA}^2$. Bei der folgenden Diskussion der Möglichkeiten für die Anordnung des Schwefels auf der Eisenoberfläche soll zunächst der so berechnete effektive Platzbedarf mit der Fläche verglichen werden, die das chemisorbierte Gift aufgrund theoretischer Überlegungen bedecken sollte.

Der Platzbedarf des H_2S -Moleküls kann näherungsweise aus der Dichte des flüssigen bzw. festen Schwefelwasserstoffs⁶³⁾ unter der Annahme, daß die Moleküle Würfelform haben, erhalten werden. Er beträgt danach 13 bis 15 $\text{\AA}^2$ pro H_2S -Molekül. An der Oberfläche kann der Schwefel auch als SH^- oder S^{2-} vorliegen. Eine andere Wertigkeitsstufe als -2 ist dagegen unwahrscheinlich, da bei der Einwirkung von HCl auf die vergifteten Katalysatoren - das gilt auch für die mit Thiophen vergifteten - H_2S entwickelt wird. Für den Platzbedarf eines

S^{2-} -Ions ergeben sich aus den Ionenradien⁶⁴⁾ Werte zwischen 12 und 14 Å², und wenn die Schwefellionen auf der Oberfläche genau so weit entfernt sind (3,44 Å)⁶⁴⁾ wie im FeS (dieser Abstand ist praktisch gleich dem doppelten Ionenradius des S^{2-}), dann bedeckt jedes Ion 11,8 Å² Oberfläche. Ein ähnlich großer Flächenbedarf (10 bis 17 Å²) ergibt sich auch aus dem Van der Waals'schen Radius des Schwefelatoms⁶⁴⁾.

Die Fläche, die der chemisorbierte Schwefel beansprucht, wird nur dann wesentlich kleiner sein als der bei der maximalen Belegung der Oberfläche erhaltene effektive Platzbedarf von 11 Å², wenn entweder die chemisorbierten Schwefelatome untereinander kovalente Bindungen eingehen oder wenn der Schwefel positiv geladen ist. Beide Möglichkeiten sind jedoch sehr unwahrscheinlich. Da außerdem eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem experimentell ermittelten effektiven Platzbedarf und den theoretisch für ein S-Atom bzw. für ein H₂S-Molekül zu erwartenden Zahlenwerten besteht, wird geschlossen, daß die maximal chemisorbierte Schwefelmenge einer monomolekularen Schicht auf der Eisenoberfläche entspricht.

Für eine Diskussion der hierbei möglichen Anordnung der Schwefelatome auf der Katalysatoroberfläche wird zunächst die experimentell gefundene Oberflächenkonzentration von $9 \cdot 10^{18}$ S-Atomen pro m² Eisenoberfläche mit der Oberflächen-dichte der verschiedenen Kristallflächen des α -Eisens verglichen, die nach Scholten et al.⁹⁾ beträgt:

(111)-Fläche	$n_{Fe} = 7 \cdot 10^{18}$	Fe-Atome/m ²
(100)-Fläche	$n_{Fe} = 12 \cdot 10^{18}$	Fe-Atome/m ²
(110)-Fläche	$n_{Fe} = 17 \cdot 10^{18}$	Fe-Atome/m ² .

Hierbei sind nur die direkt in der kristallographischen Fläche liegenden Gitterbausteine berücksichtigt, obwohl bei der (111)-Fläche im Abstand von nur 0,8 Å abwechselnd über und unter dieser Ebene ebenfalls Atome angeordnet sind. Nach Berechnungen von Neustadter und Bacigalupi⁶⁵⁾ sind auf der (111)-Fläche von kubisch raumzentrierten Metallen die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze genau so angeordnet wie

die soeben erwähnten Gitterbausteine im Abstand von $0,8 \text{ \AA}$ über der Gitterebene. Die Zahl dieser Adsorptionsplätze pro m^2 auf der (111)-Fläche des Eisens stimmt numerisch mit der oben genannten Oberflächendichte auf der gleichen Fläche überein.

Wenn die Katalysatoroberfläche daher, wie von Westrik und Zwietering⁶⁶⁾ aus CO-Chemisorptionsmessungen geschlossen wurde, praktisch ausschließlich aus (111)-Flächen bestehen würde, dann wäre, wie aus der obigen Gegenüberstellung ersichtlich ist, jedem Oberflächen-eisenatom auf dieser Fläche annähernd ein Schwefelatom zuzuordnen. Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von aluminiumoxidhaltigen Kontakten wurde aber von Schäfer⁶²⁾ gefunden, daß die Eisenkristallite angenähert Würfelform haben. Daher ist nicht zu erwarten, daß auf der Katalysatoroberfläche praktisch ausschließlich diese Kristallfläche vorhanden ist.

In der (100)-Fläche des α -Eisens sind die Gitterbausteine annähernd genau so weit voneinander entfernt wie die nächsten benachbarten Fe-Atome im FeS. Weiterhin ist der Abstand der Eckpunkte der kubisch raumzentrierten Elementarzelle des Eisens zu dem in der Mitte sitzenden Eisenatomen gleich dem Fe-S-Abstand im hexagonalen FeS-Gitter. Auf der (100)-Fläche des α -Eisens wäre daher eine Anordnung des Schwefels denkbar, bei der die S-Atome in der gleichen Position über der Flächenmitte der Elementarzelle sitzen wie das Eisenatom im Inneren darunter. Eine Chemisorption des Schwefels in dieser Weise kann aber nur dann erfolgen, wenn der S-S-Abstand, der im hexagonalen FeS-Gitter $3,44 \text{ \AA}$ beträgt, auf dem Abstand der Fe-Atome in der (100)-Fläche ($2,86 \text{ \AA}$) verkleinert wird, was nach dem weiter oben angegebenen theoretischen Platzbedarf des Schwefels nicht zu erwarten ist. Wenn die Katalysatoroberfläche nur aus (100)-Flächen besteht, dann würden bei dieser Anordnung des Schwefels nur 75 % der Adsorptionsplätze durch die maximal chemisorbierte Schwefelmenge besetzt werden.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen der experimentell beobachteten maximalen Bedeckung und der theoretisch zu erwartenden ergibt sich dann, wenn auf dem Katalysator nur (110)-Flächen vorkommen und jeweils zwei Oberflächeneisenatomen ein Schwefelatom zugeordnet wird. Rein geometrisch ergeben sich dabei als günstigste Adsorptionsplätze die in der Abb.17

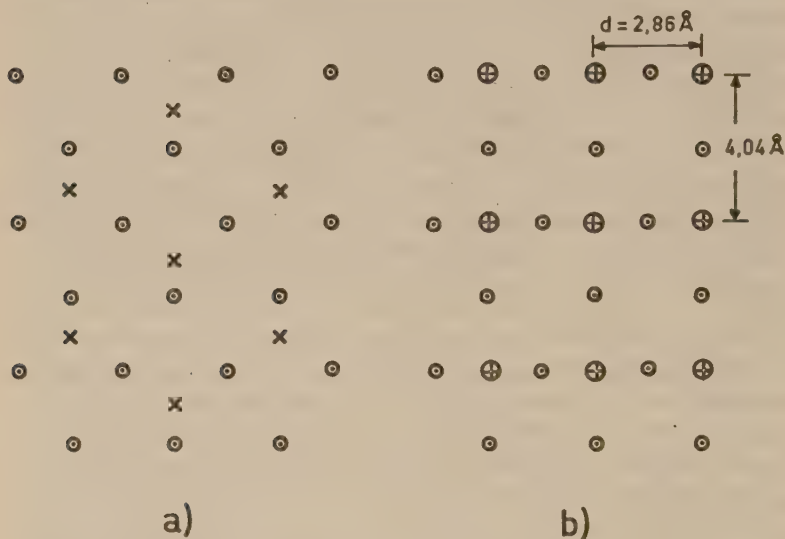


Abb. 17 Schematische Anordnung der Eisenatome (⊙) auf der (110)-Fläche sowie a) der geometrisch (x) und b) der nach Neustadter und Bacigalupi⁽⁶⁵⁾ energetisch (⊕) günstigsten Adsorptionsplätze für den Schwefel

mit x bezeichneten Stellen. Das sind jedoch nach den Berechnungen von Neustadter und Bacigalupi⁽⁶⁵⁾ nicht die Plätze auf der (110)-Fläche mit der höchsten Adsorptionswärme. Letztere liegen danach direkt über den Fe-Atomen in der nächst tiefer gelegenen Gitterebene (mit ⊕ in Abb. 17 bezeichnet).

Wenn der Schwefel an diesen Stellen chemisorbiert wird, dann resultiert eine Anordnung in Reihen längs der Würfelkante der Eisenelementarzelle, wobei nur jede zweite Reihe besetzt ist. Während die Schwefelreihen $4,04 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind,

beträgt der Abstand der Schwefelatome in den Reihen nur 2,86 Å. Daher kann es möglich sein, daß bei einer solchen Anordnung aus räumlichen Gründen die Schwefelatome nicht die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze einnehmen können oder daß durch die Schwefelchemisorption die Oberflächen-eisenatome, bedingt durch eine feste Bindung zwischen Eisen und Schwefel, aus ihrer ursprünglichen Lage verschoben werden. Solche Erscheinungen wurden bei Adsorptionsuntersuchungen mit modernen physikalischen Methoden (Feldelektronen-mikroskop und Beugungsversuche mit langsamen Elektronen) bei anderen Reaktionssystemen⁶⁷⁾ mehrfach beobachtet.

Obwohl eine Anordnung des Schwefels auf der (110)-Fläche am besten mit den experimentellen Befunden übereinstimmt, muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß auf dem Katalysator mehrere Kristallflächen nebeneinander vorliegen. In diesem Fall wird aber wahrscheinlich der Schwefel an allen vorkommenden Flächen chemisorbiert werden, da der theoretisch zu erwartende Flächenbedarf der bei der Vergiftung mit H_2S maximal chemisorbierten Schwefelmenge recht gut mit der Größe der gesamten Eisenoberfläche übereinstimmt.

Für die vollständige Vergiftung reicht, wie bereits am Anfang dieses Abschnitts erläutert wurde, schon etwa 1/3 der maximal chemisorbierten Schwefelmenge aus. Der 6. Fe-Al-Versuch zeigt aber (vgl. Abschnitt D, 1 a), daß ein vollständig mit H_2S vergifteter Katalysator auch nach der Behandlung mit reinem Synthesegas bei 620° C noch annähernd die maximal chemisorbierte Schwefelmenge (vgl. Tab. 10) enthält. Es wird also wesentlich mehr Schwefel sehr fest am Katalysator chemisorbiert, als zur vollständigen Vergiftung erforderlich ist. Daher ist es nicht wahrscheinlich, daß etwa ein Drittel der Gesamtoberfläche H_2S aus energetischen Gründen bevorzugt chemisorbiert.

Eine bevorzugte Chemisorption des Schwefels an bestimmten Kristallflächen könnte dagegen bei der Vergiftung der Katalysatoren mit Thiophen dafür verantwortlich sein, daß hier eine geringere Schwefelkonzentration ($\sim 3 \cdot 10^{18}$ Atome S/m^2)

gefunden wird, obwohl dieses Gift im großen Überschuß durch den Katalysator geleitet wurde. Zur Diskussion dieser Möglichkeit soll zunächst der Platzbedarf des Thiophenmoleküls abgeschätzt werden. Hierfür ergibt sich aus der Dichte des flüssigen Thiphens⁶³⁾ ein Wert von $26 \text{ \AA}^2$, wobei jedoch eine Orientierung des Giftmoleküls, die bei der Chemisorption zu erwarten ist, nicht berücksichtigt wird. Eine bessere Abschätzung wird daher mit Hilfe der bekannten geometrischen Daten des Thiophenmoleküls⁶⁸⁾ und der entsprechenden Van der Waals'schen Radien⁶⁹⁾ möglich sein. Dabei erhält man (vgl.

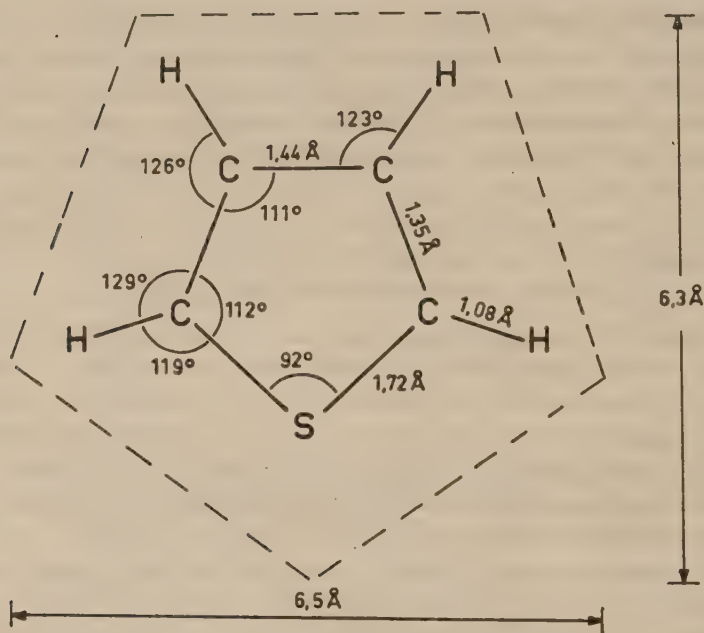


Abb. 18 Die geometrischen Daten des Thiophenmoleküls. Durch die gestrichelte Umrandung wird der Van der Waals'sche Wirkungsbereich angenähert angedeutet. Die Van der Waals'schen Radien betragen nach Pauling(69): $1,85 \text{ \AA}$ für S, $2,0 \text{ \AA}$ für die Methylgruppe und $1,85 \text{ \AA}$ für die halbe Dicke eines aromatischen Moleküls.

Abb. 18) für ein mit dem Schwefelatom nach unten senkrecht

auf der Oberfläche stehendes Thiophenmolekül einen Platzbedarf von $24 \text{ \AA}^2$ und für ein flach chemisorbiertes Molekül etwa $41 \text{ \AA}^2$.

Ein Vergleich des so berechneten Flächenbedarfs des Thiophens mit dem bereits oben erwähnten effektiven Platzbedarf des Schwefels von $33 \text{ \AA}^2$, der bei der Thiophenvergiftung beobachtet wurde⁺⁾, führt zu dem Schluß, daß auch bei dieser Vergiftungsart eine selektive Chemisorption an bestimmten Kristallflächen nicht sehr wahrscheinlich ist. Eine bei der Zersetzung des Thiophenmoleküls eventuell stattfindende Wanderung des Schwefels, zumindest über eine kurze Strecke, kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Die bei der Vergiftung mit Thiophen beobachtete Schwefelkonzentration kann sehr gut durch ein rein geometrisches Modell erklärt werden, das von Bourne, Holmes und Pitkethly⁵⁰⁾ zur Beschreibung der bei der Vergiftung von Ni-Katalysatoren mit Thiophen beobachteten Selektivität verwendet wurde. Danach wird das Thiophen zunächst flach chemisorbiert (π -Komplex). Hierauf wird es zersetzt, wobei der Schwefel an der Oberfläche gebunden wird, während der organische Rest zum Butan hydriert wird. Der Katalysator kann hier nur so lange Schwefel aufnehmen, bis der zwischen den Schwefelatomen frei bleibende Platz für eine weitere Chemisorption von Thiophen zu klein geworden ist. Bei den mit Thiophen vergifteten Nickelkatalysatoren werden aber, wie von Bourne, Holmes und Pitkethly⁵⁰⁾ gezeigt wurde, Merkaptane noch an diesen frei bleibenden Plätzen zersetzt, und die Kontakte nehmen dadurch in Gegenwart dieser Schwefelverbindungen weiteren Schwefel auf.

Der experimentelle Befund, daß bei der Vergiftung mit Thiophen ein Eisenkatalysator weniger Schwefel aufnimmt als bei der Vergiftung mit anderen Schwefelverbindungen, wurde schon von Anderson et al.⁴⁹⁾ beschrieben. Ein MgO-haltiger Kataly-

+) Bei der Chemisorption von Thiophen an Nickel-Katalysatoren wurde von Ljubarskii(70) ebenfalls ein effektiver Platzbedarf des Thiophenmoleküls von $33 \text{ \AA}^2$ bestimmt.

sator nahm dort bei der Behandlung mit Thiophen bei Zimmertemperatur maximal 0,1 mg Schwefel pro m² BET-Oberfläche auf. Nach dem Erhitzen in Gegenwart von Wasserstoff auf 450° C wurde von dem vergifteten Katalysator noch etwa halb so viel CO chemisorbiert wie vor der Vergiftung. Durch die Einwirkung von H₂S auf dem Katalysator ging dagegen die Fähigkeit zur CO-Chemisorption schrittweise vollständig verloren.

Da die Vergiftungsbedingungen von Anderson et al.⁴⁹⁾ mit denen vergleichbar sind, die bei den Versuchen der vorliegenden Arbeit angewendet wurden, kann geschlossen werden, daß durch die Thiophenvergiftung die Aktivität der Kontakte für die NH₃-Synthese stärker (um 90 bis 97 %) zurückgeht als ihre Fähigkeit zur Chemisorption von CO. Das ist verständlich, wenn für die Aktivierung eines Stickstoffmoleküls, dem langsamsten Schritt bei der NH₃-Synthese, zwei benachbarte aktive Zentren benötigt werden und die Schwefelatome nach der Thiophenvergiftung so auf der Oberfläche angeordnet sind, daß benachbarte freie Zentren sehr selten vorkommen.

Für genaue und eindeutige Aussagen über die Lage der vom Schwefel besetzten Adsorptionsplätze auf der Katalysatoroberfläche sind die bei den Vergiftungsversuchen erhaltenen experimentellen Daten nicht ausreichend. Es fehlen dazu vor allem Informationen über die Art der Chemisorptionsbindungen des Schwefels, über die tatsächlich auf der Katalysatoroberfläche vorliegenden Kristallflächen und auch darüber, ob durch die Schwefelchemisorption die Anordnung der Oberflächeneisenatome geändert wird.

3. Einfluß des Schwefels auf die Sinterungsgeschwindigkeit der Eisenkatalysatoren

Ein sehr interessantes Ergebnis wurde beim Vergleich der BET-Oberfläche der vergifteten Katalysatoren mit denen der unvergifteten Vergleichskatalysatoren erhalten. Obwohl beide Kontakte eines Versuches, die Vergiftung ausgenommen, gleich behandelt wurden, da ihre Erhitzung gemeinsam in einem Ofen erfolgte, war die Oberfläche der vergifteten Katalysatoren immer kleiner. Die gemessenen Werte sind in der Tabelle 10 gegenübergestellt.

Die dort zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß durch die Gegenwart des Schwefels eine Beschleunigung der Sinterung der Katalysatoren bewirkt wird. Eine solche Wirkung war bisher nur vom Sauerstoff und dessen Verbindungen^{11,71)} bekannt.

Bei der Schwefelvergiftung wurde von anderen Autoren an promotierten Katalysatoren keine Beschleunigung der Sinterung beobachtet. Entsprechende Versuche wurden von Bulatnikova, Apelbaum und Temkin¹⁴⁾ bei Atmosphärendruck und von Nielsen¹¹⁾ bei höheren Drucken durchgeführt. Die verwendeten Katalysatoren hatten außerdem bei diesen Untersuchungen schon vor der Vergiftung eine verhältnismäßig kleine Oberfläche.

Damit steht in Übereinstimmung, daß, wie die Werte der Tabelle 10 zeigen, beim reinen Eisen die Sinterung durch die Gegenwart des Schwefels stärker beschleunigt wird als bei den aluminiumoxidhaltigen Kontakten. Bei einem Vergleich der Giftverträglichkeit von promotierten Eisenkontakten muß also die stärkere Sinterung des reinen Eisens berücksichtigt werden.

Daß die durch die Sinterung bedingte Minderung der Aktivität bei den reinen Eisenkatalysatoren sehr beträchtlich sein kann, zeigen die Ergebnisse des 18. Fe-Versuches. Hier sind, wie aus dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Vergleich der Frequenzfaktoren und der Oberflächen vor und nach der Vergiftung hervorgeht, 70 % der Gesamtminderung der Wirksamkeit auf die Sinterung zurückzuführen, und nur 30 % sind durch die Belegung der Oberfläche mit Schwefel bedingt.

Der von Brill und Tauster¹⁵⁾ beobachtete Aktivitätsabfall eines nicht promotierten Kontaktes bei 400°C nach der Zugabe von $0,1\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{S}$ ist daher zumindest zu einem beträchtlichen Teil ebenfalls auf die Sinterung des Katalysators zurückzuführen. Da am Anfang des Katalysatorbettes infolge der Sinterung die Schwefelkonzentration größer werden kann als die bei der H_2S -Chemisorption maximal zulässige Konzentration, die einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche entspricht, ist zu erwarten, daß dort H_2S abgegeben und an der weiter hinten liegenden freien Eisenoberfläche chemisorbiert wird. Wenn nach entsprechend langer Wartezeit der Katalysator vollständig inaktiv geworden ist, wird wahrscheinlich die beträchtlich gesinterte Oberfläche monomolekular mit Schwefel belegt sein. Von Brill und Tauster¹⁵⁾ wurden keine Oberflächen bestimmt, und daher wurde damals ohne Berücksichtigung der Sinterung geschlossen, daß nur $1/6$ der Oberfläche des reinen Eisens katalytisch aktiv sein kann. Es ist jedoch wahrscheinlicher, daß der dort untersuchte Kontakt, der bei 400°C innerhalb von 6 Wochen vollständig inaktiv geworden war, nur noch etwa $1/6$ der ursprünglichen Oberfläche hatte und diese monomolekular mit Schwefel bedeckt war.

Auf die Richtigkeit dieser Vorstellungen weist das Ergebnis hin, das bei der Behandlung des vollständig vergifteten Katalysators des 6. Fe-Al-Versuches mit Synthesegas bei maximal 620°C erhalten wurde. Dieser Kontakt gab, wie bereits im Abschnitt D, 1 a beschrieben, bei höherer Temperatur H_2S ab und hatte am Ende des Versuches eine relativ kleine Oberfläche. Die nach der Behandlung bei hoher Temperatur bestimmte Schwefelkonzentration entsprach aber noch annähernd einer monomolekularen Bedeckung der Eisenoberfläche.

In einem Experiment von Brill⁷²⁾ wurde nachgewiesen, daß die bei der Behandlung eines vollständig vergifteten Al_2O_3 -haltigen Katalysators bei etwa 600°C mit reinem Synthesegas beobachtete H_2S -Abgabe tatsächlich der Verringerung der Oberfläche durch die Sinterung proportional ist. Der verwendete, stark übervergiftete Katalysator war bei 400°C

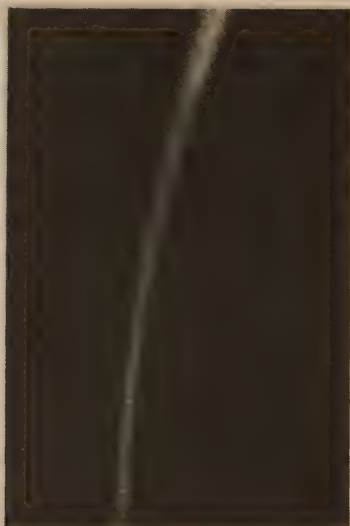
zunächst so lange (mindestens 7 1/2 Monate) mit Synthesegas reduziert worden, bis er kein H_2S mehr abgab. Er hatte danach noch eine BET-Oberfläche von $11,1 \text{ m}^2/\text{g}$ und enthielt $0,46 \text{ mg S pro m}^2$ Eisenoberfläche. Bei der Behandlung bei 600° C wurden $0,53 \text{ mg S/g}$ Katalysator abgegeben, wobei sich seine Oberfläche auf $7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ verringerte. Der Schwefelgehalt des gesinterten Katalysators beträgt $0,43 \text{ mg S pro m}^2$ Eisenoberfläche und entspricht damit nach wie vor einer monomolekularen Bedeckung.

Ob bei der Behandlung bei $\sim 600^\circ \text{ C}$ zuerst die Sinterung oder die H_2S -Abgabe erfolgt, kann nicht eindeutig entschieden werden. Die Beobachtung von Brill, daß der Katalysator dabei eine geringe Aktivität für die NH_3 -Synthese zurückerlangt, deutet jedoch darauf hin, daß zuerst die Reduktion und dann die Sinterung stattfindet.

Um unterscheiden zu können, ob die beobachtete Sinterung nur durch ein Verkleben der Kristallite zustande kommt, oder ob die Gitter der beteiligten Partikel gleichgeordnet werden, wurden die Debye-Scherrer-Aufnahmen des vergifteten Katalysators des 16. Fe-Versuches mit der des sonst gleich behandelten unvergifteten Vergleichskatalysators verglichen.

Die Aufnahmen wurden durch Bestrahlung eines länglichen Katalysatorkörnchens mit $Co-K_\alpha$ -Strahlung erhalten. Das Präparat wurde nicht gedreht. Daher ist, bedingt durch die Orientierung der einzelnen Kristallite im Katalysatorkorn, die Intensität längs einer Linie nicht überall gleich. Bei dem unvergifteten Katalysator zeigen die Linien eine kontinuierliche Schwärzung.

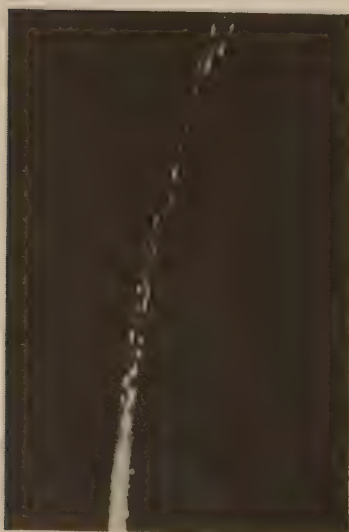
Ein Ausschnitt des (110)-Reflexes ist in Abb. 19a wiedergegeben. Dagegen sind die Linien im Fall des vergifteten Katalysators (Abb. 19b) an manchen Stellen in diskrete Pünktchen aufgelöst. Letztere zeigen das Vorhandensein größerer Kristallite in der Katalysatorprobe an. Das beweist, daß die Sinterung der Katalysatoren durch das Anwachsen einzelner Kristallite bedingt ist, wozu eine Gleichordnung der Gitter notwendig ist.



a)



b)



c)

Abb. 19 Ausschnitt des (110)-
Reflexes von reinen
Eisenkatalysatoren.
a) unvergifteter und
b) vergifteter Kataly-
sator des 16. Fe-
Versuches
c) stark vergifteter
Eisenkontakt von
Brill⁴⁴)

Die Auflösung der Linien in Punktreihen ist besonders deutlich in der Abb. 19c zu erkennen. Diese Abbildung zeigt den gleichen Ausschnitt des (110)-Reflexes wie die Abb. 19a und b für einen vergifteten reinen Eisenkontakt von Brill⁴⁴⁾, der 7 1/2 Monate lang bei 400° C mit Synthesegas behandelt worden war. Hier fehlt allerdings der Vergleich mit einem gleich behandelten unvergifteten Katalysator, und man weiß daher nicht, welchen Einfluß die lange Behandlung bei hoher Temperatur hatte.

Der beobachtete Einfluß des Schwefels auf die Sinterungsgeschwindigkeit der Eisenkatalysatoren ist besonders wegen der großen Stabilität des Oberflächensulfids sehr überraschend. Nielsen^{11,56)} hatte schon früher eine ähnliche Wirkung von Sauerstoff und dessen Verbindungen beobachtet. Er nimmt an, daß diese reversiblen Gifte die Sinterung der Kontakte deshalb beschleunigen, weil bei ihrer Gegenwart im Synthesegas eine fortwährende Reduktion und Reoxidation des Katalysators stattfindet und dadurch das Fortschreiten der Rekristallisation gefördert wird. Für die Sinterung in Gegenwart von Schwefel ist ein solcher Mechanismus sehr unwahrscheinlich, da der Schwefel im Gegensatz zum Sauerstoff irreversibel am Katalysator chemisorbiert wird. Außerdem sind die Schwefelatome auf der Oberfläche sehr wenig beweglich (vgl. Abschnitt D, 2 b).

Aus Modellversuchen wurde von Fischmeister und Zahn⁷³⁾ geschlossen, daß in dem Temperaturgebiet, in dem das α -Eisen vorliegt, der Oberflächentransport von entscheidendem Einfluß für das Sinterungsverhalten des Eisens ist. Da die Vergiftungsversuche, bei denen eine Sinterung beobachtet wurde, in diesem Temperaturgebiet durchgeführt wurden, ist hier höchstwahrscheinlich die Beweglichkeit der Oberflächeneisenatome für die Geschwindigkeit des Sinterns entscheidend. Darauf deutet auch die Beobachtung hin, daß schon H_2S -Mengen die Sinterung beeinflussen, die nur etwa 1/10 der ursprünglichen Oberfläche ausfüllen würden (vgl. Tab. 10, 18. Fe-Versuch).

Es ist also sehr wahrscheinlich, daß eine durch die Schwefelchemisorption bedingte Änderung der Oberflächeneigenschaften für das schnellere Sintern der Katalysatoren verantwortlich ist. Dabei können zwei Möglichkeiten des Einflusses des chemisorbierten Schwefels auf die Oberflächenbeweglichkeit der Fe-Atome unterschieden werden. Einerseits kann die treibende Kraft dieses Vorganges, das heißt, hier das Bestreben, die Oberflächenenergie zu erniedrigen, erhöht werden, andererseits können aber auch günstigere Realisierungsmöglichkeiten für eine Oberflächenwanderung geschaffen werden. Um unterscheiden zu können, welche der beiden genannten Möglichkeiten der Beeinflussung der Oberfläche für das Sintern der Katalysatoren ausschlaggebend ist, muß man wissen, ob und wie durch die H_2S -Adsorption der energetische Zustand und die Anordnung der Oberflächen-eisenatome geändert wird. Da hierüber jedoch noch keine Informationen vorliegen, kann eine eindeutige Entscheidung nicht getroffen werden. Eine mehr qualitative Betrachtung führt allerdings zu dem Ergebnis, daß wahrscheinlich eine bessere Realisierungsmöglichkeit die Beschleunigung der Sinterung in Gegenwart von Schwefel bewirkt. Wie bereits erwähnt wurde, hatten Versuche von Hauffe und Rahmel⁵⁹⁾ über die Schwefelung von Eisen ergeben, daß in der FeS-Schicht die Fe^{2+} -Ionen viel beweglicher sind als der Schwefel. Es ist weiterhin möglich, daß auch die an der Katalysatoroberfläche an Schwefel gebundenen Eisenatome mehr Ionencharakter annehmen. Da der Ionenradius des Fe^{2+} ($\sim 0,8 \text{ \AA}$)⁶⁴⁾ viel kleiner ist als der Elementradius des metallischen Eisens ($1,28 \text{ \AA}$)⁶⁴⁾, ist dann zu erwarten, daß das Eisen auf der Oberfläche in Gegenwart von Schwefel schneller wandern kann. Für den zur Bestätigung dieses Ergebnisses notwendigen Vergleich der Diffusionskonstanten von Fe in FeS einerseits und im metallischen Eisen andererseits fehlen allerdings die experimentellen Werte.

4. Zusammenfassende Betrachtung

Zur besseren Übersicht sollen im folgenden die wichtigsten Ergebnisse der Diskussion der Vergiftungsversuche noch einmal zusammengefaßt werden.

Wird die Vergiftung bei etwa 400°C mit einem hohen H_2S -Partialdruck durchgeführt, dann wird zunächst am Katalysatoreingang die feste Phase FeS gebildet. Dies ist nach der Lage des Gleichgewichts (38) zu erwarten und wurde von Brill⁴⁴⁾ auch experimentell bestätigt. Das gebildete FeS kann mit einem reinen N_2/H_2 -Gemisch bei Temperaturen oberhalb etwa 300°C reduziert werden. Es war jedoch nicht möglich, den Schwefel wieder vollständig vom Katalysator zu entfernen.

Wenn die Vergiftung mit einem Überschuß an H_2S erfolgt und die darauffolgende Reduktion bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C durchgeführt wird, dann entspricht die vom Katalysator zurückgehaltene Schwefelmenge gerade einer monomolekularen Schicht auf der Eisenoberfläche. Ähnlich ist der Reaktionsverlauf bei der stoßweisen Vergiftung mit reinem H_2S . Die zugefügte Menge Schwefelwasserstoff war hier jedoch gewöhnlich kleiner als die zur monomolekularen Bedeckung der gesamten Eisenoberfläche erforderliche. Daher ist in diesem Fall dann, wenn die zunächst am Katalysatoreingang gebildete FeS -Phase durch Reduktion mit Synthesegas verschwunden ist, nur im vorderen Teil des Katalysatorbettes die Eisenoberfläche mit Schwefel bedeckt, während in den dahinterliegenden Schichten der Kontakt praktisch keinen Schwefel enthält und daher noch katalytisch aktiv ist.

In Übereinstimmung damit wird auch bei der Vergiftung mit sehr kleinen H_2S -Konzentrationen (1,6 ppm) bei 400 und 500°C so viel H_2S vollständig vom Katalysator aufgenommen, wie zur Ausbildung einer Monoschicht (entsprechend etwa $0,5\text{ mg S pro m}^2$ Eisenoberfläche) erforderlich ist. Die Schwefelaufnahme erfolgt auch hierbei vom Katalysatoreingang her schichtweise. Da unter diesen Bedingungen die Bildung einer festen Phase FeS thermodynamisch nicht möglich ist, wird hier das Gift an

den energetisch bevorzugten Eisenatomen an der Oberfläche chemisorbiert werden.

Ein Katalysator, der von einer Monoschicht sehr fest chemisorbierten Schwefels bedeckt ist, zeigt keine Aktivität mehr für die NH_3 -Synthese. Versuche, bei denen kleine Mengen Schwefel möglichst gleichmäßig auf dem Katalysator verteilt wurden (Vergiftung mit H_2S unter Umschütteln des Katalysators und Vergiftung mit Thiophen und anschließende Zersetzung des adsorbierten organischen Moleküls bei 400°C), zeigten weiterhin, daß zur vollständigen Vergiftung eines Kontaktes weniger Schwefel (etwa $0,2\text{ mg S/m}^2$ Eisenoberfläche) ausreicht, als einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche entspricht. Eine vollständige Vergiftung des Katalysators mit nur etwa $1/3$ der maximal chemisorbierten Schwefelmenge konnte aber nur durch die Anwendung besonderer Versuchsbedingungen erreicht werden. Dabei muß, wie in den soeben genannten Fällen, die Möglichkeit oder die Wahrscheinlichkeit der Chemisorption von Giftmolekülen an benachbarten Adsorptionsplätzen für den Schwefel möglichst klein sein. Außerdem wurde bei stark vergifteten Kontakten auch nach der Behandlung mit reinem Synthesegas bei hohen Temperaturen (bis 620°C) noch eine monomolekulare Bedeckung der Eisenoberfläche mit Schwefel beobachtet. Es findet also unter diesen Bedingungen keine Desorption des überschüssigen, für die vollständige Vergiftung nicht benötigten, chemisorbierten Schwefels statt. Daher ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß an einem Bruchteil der für die Schwefelchemisorption in Frage kommenden Adsorptionsplätze auf der Eisenoberfläche das Gift fester gebunden wird als an den übrigen und daß diese Plätze außerdem mit den aktiven Zentren für die Ammoniaksynthese identisch sind. Die geringere, zur vollständigen Vergiftung erforderliche Schwefelmenge deutet deshalb entweder auf eine Beeinflussung des Oberflächenpotentials durch das Gift und eine damit verbundene Veränderung der kinetischen Eigenschaften oder auf eine sterische Behinderung der Chemisorption der Reaktionsteilnehmer durch die relativ großen chemisorbierten Schwefelatome hin. Da jedoch durch die Vergiftung die Aktivierungs-

energie für die NH_3 -Synthese nicht geändert wurde, ist ein elektronischer Einfluß unwahrscheinlich.

Schließlich wurde experimentell nachgewiesen, daß durch die Gegenwart von Schwefel die Sinterung der Katalysatoren oberhalb 400°C beträchtlich beschleunigt wird. Diese beschleunigende Wirkung, die beim reinen Eisen größer ist als bei den Al_2O_3 -haltigen Kontakten, wurde bei allen Katalysatoren beobachtet, unabhängig davon, ob sie vollständig oder nur teilweise mit einer Monoschicht chemisorbierten Schwefels bedeckt waren. Bei den vollständig mit Schwefel bedeckten Katalysatoren erfolgt während der Sinterung eine Abgabe von H_2S , wobei jedoch auch stark gesinterte Kontakte noch die einer monomolekularen Bedeckung der Eisenoberfläche entsprechende Schwefelkonzentration aufweisen. Die Menge des abgegebenen H_2S ist, wie Brill⁷²⁾ experimentell nachwies, beim Sintern bei etwa 600°C der Oberflächenverringerng direkt proportional.

E. Zusammenfassung

Es wurde die Schwefelvergiftung an nicht oder mit Al_2O_3 promotierten Katalysatoren untersucht. Zur Charakterisierung der Katalysatoreigenschaften diente dabei die Aktivierungsenergie, die bei der Auswertung der Meßergebnisse unter Verwendung der Geschwindigkeitsgleichung von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾ erhalten wird. Es wurde bestätigt, daß diese Gleichung die Abhängigkeit der Ammoniakausbeute von der Verweilzeit ausgezeichnet beschreibt.

Es wurde gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Konstanten a dieser Gleichung und die Versuchsergebnisse von Krabetz und Peters¹⁸⁾, die bei unterschiedlichem Verhältnis $P_{\text{N}_2}/P_{\text{H}_2}$ erhalten wurden, besser mit einer allgemeineren Beziehung beschrieben werden können. Bei der Ableitung dieser Geschwindigkeitsgleichung wurde die von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾ verwendete Konzeption einer homogenen Katalysatoroberfläche beibehalten. Während diese Autoren aber annehmen, daß die Oberfläche bei der NH_3 -Synthese praktisch ausschließlich mit adsorbierten NH -Radikalen bzw. N -Atomen bedeckt ist, wird hier das Vorhandensein mehrerer adsorbierter Zwischenverbindungen in vergleichbarer Konzentration berücksichtigt. Hierdurch ändert sich lediglich die physikalische Bedeutung der Konstanten k_1 und a in der Gleichung von Ozaki, Taylor und Boudart⁸⁾.

Bei stark durch Rückdiffusion beeinflussten Messungen werden die Werte von k_1 und a bei höheren Temperaturen so geändert, daß dadurch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie vorge-täuscht wird. Hierfür wird ebenfalls eine Erklärung gegeben.

Die Vergiftung der Katalysatoren erfolgte mit H_2S , S_2N_2 und Thiophen, wobei die Vergiftungsbedingungen (Temperatur und Giftkonzentration) weitgehend variiert wurden. H_2S und S_2N_2 verhalten sich hinsichtlich ihrer vergiftenden Wirkung sehr ähnlich.

Bei diesen Giften erfolgte die Vergiftung bei allen verwendeten Versuchsbedingungen schichtweise, wenn das zugefügte Gift nicht zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht

(entsprechend etwa $0,5 \text{ mg S/m}^2$ Eisenoberfläche) und damit zur vollständigen Inaktivierung des Kontaktes ausreichte. Eine annähernd gleichmäßige Verteilung von H_2S , zumindest auf die einzelnen Katalysatorkörner, konnte nur durch ein dauerndes mechanisches Umschütteln des Katalysators während der Giftzugabe erreicht werden. Ob dabei auch innerhalb der Poren das Gift gleichmäßig verteilt wird, kann nicht entschieden werden. Es wurden Diffusionsabschätzungen durchgeführt, die übereinstimmend mit den experimentellen Ergebnissen zeigten, daß der chemisorbierte Schwefel sehr wenig beweglich ist. Die Versuche bestätigen, daß bei der stoßweisen Vergiftung mit H_2S am Katalysatoreingang, entsprechend der Lage des Gleichgewichts, FeS gebildet wird, das dann mit Synthesegas reduziert werden kann, wodurch ein Transport des Schwefels als H_2S durch die Gasphase zur aktiven Eisenoberfläche stattfindet.

Der im Thiophen gebundene Schwefel ist weniger reaktionsfähig als derjenige im H_2S , und es ist daher durch die Vergiftung mit Thiophen auch ohne Umschütteln des Katalysators eine homogene Verteilung des Schwefels innerhalb der Katalysatorschüttung zu erreichen, wenn das Gift bei Zimmertemperatur zugefügt wird.

Es wurde bestätigt, daß durch eine schichtweise partielle Vergiftung die Aktivierungsenergie nicht geändert wird. Sie ändert sich auch dann nicht, wenn im partiell vergifteten Zustand der Schwefel gleichmäßiger über die Oberfläche verteilt ist. Die Vergiftungsversuche mit Schwefelverbindungen geben auch in diesem Fall über die Energieverteilung der für die Ammoniaksynthese aktiven Zentren keine eindeutige Antwort, da nicht sichergestellt werden konnte, ob unter den verwendeten Versuchsbedingungen das Gift die Möglichkeit hatte, zwischen Stellen unterschiedlicher Reaktivität zu unterscheiden. Die von Enikeev und Krylova⁵³⁾ beobachtete Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit bei der Adsorption von H_2S an Ammoniak-katalysatoren hatte jedoch auch¹⁵⁾ bei den hier durchgeführten Vergiftungsversuchen keine Auswirkung auf die Aktivierungsenergie für die NH_3 -Synthese.

Es wurden keine Anzeichen dafür gefunden, daß an dem auf der Oberfläche von einfach promotierten Katalysatoren vorhandenen Al_2O_3 eine nennenswerte irreversible Chemisorption von Schwefel erfolgt.

An der Eisenoberfläche werden pro m^2 maximal etwa 0,5 mg S sehr fest chemisorbiert. Die vergiftende Wirkung des Schwefels ist nach der Vergiftung mit H_2S unter Umwälzen des Kontaktes sowie nach der Vergiftung mit Thiophen am größten. Hier reichen schon etwa 0,2 mg S pro m^2 zur vollständigen Vergiftung aus. Eine nur teilweise Besetzung der für die Schwefelchemisorption in Frage kommenden Adsorptionsplätze reicht also schon aus, um die NH_3 -Synthese vollständig zu vergiften.

Durch die Gegenwart von Schwefel wird die Sinterung der Katalysatoren bei Temperaturen oberhalb 400°C beträchtlich beschleunigt, und zwar beim reinen Eisen mehr als bei den Al_2O_3 -haltigen Kontakten.

Literaturverzeichnis

- 1) Frankenburger, W.G. in P.H. Emmett, "Catalysis", Vol.III, 171 ff. (Reinhold Publ. Corp., New York 1955)
- 2) Bokhoven, C., C. van Heerden, R. Westrik und P. Zwietering, ebenda, 265 ff.
- 3) a) Emmett, P.H. und S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., 56, 35 (1934)
b) Brunauer, S. und P.H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 63, 1732 (1940)
- 4) Bokhoven, C., M.J. Gorgels und P. Mars, Trans. Faraday Soc., 55, 315 (1959)
- 5) Emmett, P.H. und J.T. Kummer, J. Chem. Phys., 19, 289 (1951)
- 6) Scholten, J.J.F., J.A. Konvalinka und P. Zwietering, Trans. Faraday Soc., 56, 262 (1960)
- 7) Temkin, M. und V. Pyzhev, Acta Physikochim. U.S.S.R., 12, 327 (1940)
- 8) Ozaki, A., H.S. Taylor und M. Boudart, Proc. Roy. Soc. (London), 258A, 47 (1960)
- 9) Scholten, J.J.F., P. Zwietering, J.A. Konvalinka und N.H. de Boer, Trans. Faraday Soc., 55, 2, 2166 (1959)
- 10) Schwab, G.M., Angew. Chem., 67, 433 (1955)
- 11) Lit. s. A. Nielsen "An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia", Jul. Gjellerups Forlag, Copenhagen (1956)
- 12) Royen, P. und G.M. Langhans, Z. anorg. allg. Chem., 315, 1 (1962)
- 13) Smirnov, I.A., N.U. Morozhov und M.I. Temkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 153, 386 (1963)
- 14) Bulatnikova, J.D., L.O. Apelbaum und M.I. Temkin, Zhur. Fiz. Khim., U.S.S.R., 32, 2717 (1958)
- 15) Brill, R. und S. Tauster, Ber Bunsenges. Physik. Chem., 67, 390 (1963)
- 16) Krabetz, R. und Cl. Peters, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 522 (1963)

- 17) Kamzolkin, V.P. und A.V. Avdeeva, Zhur. Khim. Prom.,
10, 32 (1933)
- 18) Peters, Cl., K. Schäfer und R. Krabetz, Ber. Bunsenges.
Physik. Chem., 64, 1194 (1960)
- 19) Zimmermann, G., Diplomarbeit, FU Berlin (1964)
- 20) Noller, H., H. Kober und P. Andreu, Ber. Bunsenges.
Physik. Chem., 68, 209 (1964)
- 21) Hensel, J., Diplomarbeit, FU Berlin (1965)
- 22) Dowden, D.A. und G.W. Bridger, Advances in Catalysis,
9, 669 (Academic Press Inc. Publishers,
N.Y. 1957)
- 23) Mittasch, A., "Advances in Catalysis", 2, 82 (1950)
- 24) Fricke, R. und K. Jockers, Z. anorg. allg. Chem., 262,
3 (1950)
- 25) Brunauer, S., P.H. Emmett und E. Teller, J. Am. Chem.
Soc., 60, 309 (1938)
- 26) Klemenc, A. und O. Bankowski, Z. anorg. allg. Chem.,
208, 348 (1932)
- 27) Giaque, W.F. und R.W. Blue, J. Am. Chem. Soc., 58, 831
(1936)
- 28) Clark, A.M., A.H. Cockett und H.S. Eisner, Proc. Roy.
Soc. (London), 209A, 408 (1951)
- 29) Goehring, M. und D. Voigt, Z. anorg. allg. Chem. 285,
181 (1956)
- 30) Pregl-Roth, "Die quantitative organische Mikroanalyse",
Springer-Verlag, Wien (1949)
- 31) Winter, E., Z. Phys. Chem. Abt. B, 13, 401 (1931)
- 32) Taylor, H.S. und J. Jungers, J. Am. Chem. Soc., 57, 660
(1935)
- 33) Kozhenova, K.T. und M.Ya. Kagan, J. Phys. Chem. U.S.S.R.
14, 1250 (1940)
- 34) Brill, R., J. Chem. Phys., 19, 1047 (1951)
- 35) Love, K.S. und P.H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 63,
3297 (1941)
- 36) Brill, R. und S. Tauster, J. Chem. Phys., 36, 2100 (1962)
- 37) Temkin, M.I., N.M. Morozov und E.N. Shapatina, Kinetik
und Katalyse, 4, 565 (russ.) oder 4, 494
(engl.) (1963)

- 38) Krabetz, R. und Cl. Peters, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 381 (1963)
- 39) Hougen, O.A. und K.M. Watson, "Chemical Process Principles", Part III, John Wiley and Sons, N.Y. (1947)
- 40) Laidler, K.J., "Chemical Kinetics", Mc Graw-Hill Book Co. Inc., N.Y. (1950)
- 41) Corrigan, T.E., Chem. Eng., 62, 199 (Jan. 1955) und 62, 195 (Feb. 1955)
- 42) Tanaka, K., J. Research Inst. Catalysis Hokkaido Univ., 13, 119 (1966)
- 43) Tauster, S., Dissertation, Polytechnic Inst. of Brooklyn (1964)
- 44) Brill, R., J. Polymer Sci., Pt. C, 12, 353 (1966)
- 45) Emmett, P.H. und S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., 59, 1553 (1937)
- 46) Maurer, E., G. Hammer und H. Möbius, Arch. Hüttenwesen, 16, 159 (1942/43)
- 47) Britzke, E.V. und A.F. Kapustinski, Z. anorg. Chem., 194, 323 (1930)
- 48) Jellinek, K. und J. Zakowski, Z. anorg. Chem., 142, 1 (1925)
- 49) Bayer, J., K.C. Stein, L.J.E. Hofer und R.B. Anderson, J. of Catalysis, 3, 145 (1964)
- 50) Bourne, K.H., P.D. Holmes und R.C. Pitkethly, Proc. of the Third International Congress on Catalysis, Amsterdam, Vol. II, 1400 (1964)
- 51) Wheeler, A., Advances in Catalysis, 3, 250 (1951)
- 52) Schwab, G.M. und R. Putzlar, Z. Physik. Chem., 31, 341 (1962)
- 53) Enikeev, E.Kl. und A.V. Krylova, Kinetik und Katalyse, 3, 139 (1962)
- 54) Almquist, J.A. und C.A. Black, J. Am. Chem. Soc., 48, 2814 (1926)
- 55) Almquist, J.A., J. Am. Chem. Soc., 48, 2820 (1926)
- 56) Eastman, E.D. und R.M. Evans, J. Am. Chem. Soc., 46, 896 (1924)

- 57) Seibel, G., Comptes rendues, 255, 3182 (1962)
- 58) Hauffe, K., "Reaktionen an und in festen Stoffen",
2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-
Heidelberg-N.Y., 1966, S. 372 ff.
- 59) Hauffe, K. und A. Rahmel, Z. Physik. Chem., 199, 152
(1952)
- 60) Rosset de, J.A., C.G. Finstrom und C.J. Adams, J. of
Catalysis, 1, 235 (1962)
- 61) Brill, R., Z. Elektrochem., 38, 669 (1932)
- 62) Schäfer, K., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 64, 1190
(1960)
- 63) D'Ans, J. und E. Lax, "Taschenbuch für Chemiker und
Physiker", 2. Auflage, Springer-Verlag,
Berlin-Göttingen-Heidelberg (1949)
- 64) Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Tabellen", 6. Auf-
lage, 1. Band, 4. Teil, S. 519 ff.,
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidel-
berg (1955)
- 65) Neustadter, N.E. und R.J. Bacigalupi, Surface Science,
6, 246 (1967)
- 66) Westrik, R. und P. Zwietering, Proc. Koninkl. Ned. Akad.
Wetenshap. B 56, 492 (1953)
- 67) Literatur siehe G. Ehrlich, Anual Rev. of Phys. Chem.,
17, 295 (1966)
- 68) Schomaker, V. und L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 61,
1769 (1939)
- 69) Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond", Cornell
Univ. Press (1948), S. 187 ff.
- 70) Ljubarskii, G., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 140, 634 (1961)
und Kinetik und Katalyse, 3, 123 (1962)
- 71) Nielsen, A., Advances in Catalysis, 5, 1 (1953)
- 72) Brill, R., unveröffentlicht
- 73) Fischmeister, H. und R. Zahn, Ber. II. Int. Pulvermet.
Tagung, Eisenach, 93 (1961)

Lebenslauf

Am 29. August 1934 wurde ich als Sohn des Gastwirtes August Zimmermann und dessen Ehefrau Minna geb. Krieg in Dillstädt (Kreis Suhl) in Thüringen geboren. Dort besuchte ich von 1941 bis 1949 die Grundschule. Danach ging ich in Suhl zur Oberschule. Da ich nach bestandenen Abitur im Jahre 1953 nicht zum Studium der Chemie an der Universität Jena zugelassen wurde, arbeitete ich ein Jahr in einer Versuchsabteilung der Leuna-Werke.

1954 ging ich nach West-Berlin, wo ich nach einjähriger Vorbereitungszeit die "Anerkennungsprüfung zum Reifezeugnis der sowjetischen Besatzungszone Deutschlands" ablegte.

Im Wintersemester 1955/56 begann ich mein Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Hier bestand ich 1959 die Vorprüfung zur Diplomprüfung und 1962 die mündliche Diplom-Hauptprüfung. Anschließend fertigte ich im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem zunächst meine Diplomarbeit und dann seit 1963 die vorliegende Dissertation an.

